
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXXVII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1863.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1863.

Inhaltsanzeige des CXXVII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite



Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVII. Bandes erstes Heft.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbeinstitutes in Berlin.

Untersuchungen über die Harnsäuregruppe;

von *Adolf Baeyer*.

Erste Abhandlung.

Die grofse Anzahl der Derivate der Harnsäure, welche Liebig und Wöhler in ihrer klassischen Arbeit entdeckt haben, lassen sich bekanntlich mit Leichtigkeit um das Alloxan und die Parabansäure gruppiren und bilden bei aller ihrer Mannigfaltigkeit ein so in sich abgeschlossenes Ganze, dafs man glauben konnte, die Hauptrepräsentanten dieser Körperfamilie kennen gelernt zu haben. Diese Meinung fand sich durch einige kleinere Untersuchungen bestätigt, die im Laufe der Zeit über die Harnsäuregruppe angestellt wurden, und welche im engsten Anschlufs an die von Liebig und Wöhler gezogenen Umrisse einige Lücken ergänzten, einige dunkele Stellen aufklärten.

Neben diesen nur auf den Ausbau des Vorhandenen gerichteten Bemühungen erschien im Jahre 1845 eine Arbeit

von Schlieper (diese Annalen LVI, 1), welche viele neue Substanzen kennen lehrte und zugleich zeigte, wie viel in diesem Gebiete noch zu thun war. Da Schlieper seine Körper aber nur zufällig und in geringer Menge erhalten und daher nicht gründlich untersucht hatte, so blieben seine Entdeckungen beinahe unbeachtet und geriethen bald in Vergessenheit.

So standen etwa die Sachen, als man mit dem Auftauchen der neueren Anschauungsweisen dieselben auch auf die Harnsäuregruppe anwenden wollte. Man fand aber bald, dafs diese der theoretischen Behandlung aufsergewöhnliche Schwierigkeiten entgegensetzte, und blieb trotz einiger Vereinfachungen über die Hauptsache, die Natur des Alloxans und der Harnsäure, vollständig im Unklaren. Man bemühte sich z. B. vergeblich, die Eigenschaften des Alloxans durch eine typische Formel zu erklären, indem man es nach dem Schema des Harnstoffs bald als Mesoxalyl-Carbamid $N_2\overset{CO}{\underset{H_2}{C_3O_3}}$, bald als Dioxalylamid $N_2\overset{C_2O_2}{\underset{H_2}{C_2O_2}}$ ansah.

Hätte man wirklich, wie man glaubte, die wichtigsten Repräsentanten dieser Familie gekannt, so wäre dieser Umstand ein Beweis für die Mangelhaftigkeit unserer theoretischen Begriffe gewesen. Aber man war weit entfernt davon und übersah nur einen kleinen Theil des Gebietes, so dafs nur ein Zufall auf die richtige Deutung hätte hinführen können. Man kann nämlich wohl dreist behaupten, dafs überall, wo noch Unklarheit in der Chemie herrscht, der Grund hauptsächlich auf der mangelhaften Kenntnifs des Materials beruht, und dafs wenn dieses vollständig vorliegt, die Theorie weit genug ist, dasselbe aufzuklären.

Dieser Gedanke hat mich bei der folgenden Arbeit geeitet, und ich habe mich zunächst bemüht, die Kenntnifs des

Materials zu vervollständigen. Man wird sehen, wie sich dasselbe in einfachster Weise um die Substanz $N_2C_4O_3H_4$, die ich Barbitursäure nennen will, gruppiren läfst und wie also die Frage nach der Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate auf die Untersuchung dieser Substanz zurückgeführt ist.

Diese Abhandlung schliefst sich an die oben angeführte Arbeit von Schlieper an, mit dem ich den Abschnitt über die Pseudoharnsäure auch gemeinschaftlich publicirt habe. Die Untersuchung der Pseudoharnsäure ist nämlich schon vor 3 Jahren von uns der Brüsseler Academie vorgelegt worden *), ich habe sie aber hier mit aufgenommen, weil sie noch nicht in deutscher Sprache erschienen. Ich benutze zugleich die Gelegenheit, meinen Dank für die freundliche Bereitwilligkeit abzustatten, mit der Herr Schlieper mir seine Präparate und Erfahrungen in diesem Capitel zur Verfügung gestellt hat.

Pseudoharnsäure $N_4C_5O_4H_6$.

Alle Bemühungen, die Harnsäure aus ihren Abkömmlingen wieder herzustellen, sind bisher gescheitert, obgleich Liebig und Wöhler schon in ihrer grofsen Arbeit zu diesem Zwecke angestellte Versuche mittheilen (diese Annalen XXIV, 284).

Diese Chemiker gingen dabei von der Bemerkung aus, dafs Uramil + Cyansäure die Elemente der Harnsäure + Wasser enthalten.

$$\underset{\text{Uramil}}{N_3C_4O_3H_5} + NCOH = \underset{\text{Harnsäure.}}{N_4C_5O_3H_4} + H_2O$$

*) Recherches sur le groupe urique par A. Schlieper et A. Baeyer; Bulletins de l'Académie royale de Belgique [2] IX, No. 2.

Sie leiteten defshalb Dämpfe von Cyansäure über Uramil, konnten aber dabei nicht die Bildung einer neuen Substanz entdecken.

Es gelingt indessen dennoch, diese beiden Körper zu verbinden, wenn man die Bedingungen etwas abändert und anstatt freier Cyansäure, cyansaures Kali in wässeriger Lösung auf Uramil einwirken läfst. Es addirt sich dabei das cyansaure Kali direct hinzu, giebt aber nicht, wie man hätte erwarten können, harnsaures Kali, sondern das Salz einer neuen Säure, der Pseudoharnsäure, welche ein At. Wasser mehr enthält wie die Harnsäure:

$$\underset{\text{Uramil}}{N_3C_4O_3H_5} + NCOK = \underset{\text{Pseudoharns. Kali.}}{N_4C_5O_4KH_5}$$

Zur Darstellung dieser Substanz kocht man Uramil mit einer concentrirten Lösung von cyansaurem Kali, bis nach Luftzutritt keine rothe Färbung mehr entsteht. Sollte diefs nach einiger Zeit noch geschehen, so mufs man noch etwas cyansaures Kali hinzufügen. Das pseudoharnsaure Kali scheidet sich dabei als gelbliches Krystallpulver aus. Ich will hierbei bemerken, dafs man das Uramil am Zweckmäfsigsten aus thionursaurem Ammoniak durch Kochen mit einer Säure darstellt, da man bei der Bereitung mit Alloxantin und Salmiak immer ein gefärbtes und bei Anwendung von wenig Wasser mit Hydurilsäure verunreinigtes Product erhält. Auch Murexid giebt beim Kochen mit cyansaurem Kali Pseudoharnsäure, indem es seine Farbe verliert und sich allmälig in Blättchen des Kalisalzes verwandelt. Diese Reaction hat durchaus nichts auffallendes, da Murexid mit Kali gekocht bekanntlich Uramil giebt.

Pseudoharnsäure $N_4C_5O_4H_6$. — Zur Darstellung der freien Säure krystallisirt man das rohe Kalisalz aus heifsem Wasser um, löst es in Kalilauge und fällt mit Salzsäure. Die Pseudoharnsäure scheidet sich dabei als weifses, aus kleinen Prismen

bestehendes Pulver aus und zwar aus einer heifsen Lösung in gröfseren Krystallen, wie aus einer kalten.

Sie verliert bei 160° nichts an Gewicht und enthält kein Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Zahlen *) :

I. 0,3041 Grm. gaben 0,3596 CO_2 und 0,0987 H_2O.

II. 0,5555 Grm. gaben 0,6510 CO_2 und 0,1798 H_2O.

III. 0,1964 Grm. gaben nach Will und Varrentrapp 0,4085 Platin.

	berechnet	I.	II.	III.
C_5	32,2	32,2	32,0	—
H_6	3,2	3,6	3,6	—
N_4	30,1	—	—	29,5
O_4	—	—	—	—

Die Pseudoharnsäure ist ohne Geschmack und in heifsem und kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in caustischen Alkalien, deren kohlensaure und essigsaure Salze sie zersetzt. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure überhaupt reducirende Agentien sind ohne Einwirkung auf dieselbe; oxydirende zerstören sie leicht und geben Alloxan und Harnstoff, wie z. B. Brom und Salpetersäure :

$$N_4C_5O_4H_6 + O = N_2C_4O_4H_2 + N_2COH_4.$$

Bleisuperoxyd mit der in Wasser vertheilten Substanz erhitzt giebt kein Allantoïn, sondern Kohlensäure, Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff, während ein Theil als pseudoharnsaures Blei unzersetzt bleibt. Uebermangansaures Kali zersetzt sie leicht schon in der Kälte.

Die pseudoharnsauren Salze erhält man durch Behandlung der Hydrate, kohlensauren und essigsauren Salze mit der freien Säure oder durch doppelte Zersetzung. Sie bilden sich auch direct durch Einwirkung der betreffenden cyan-

*) Die Verbrennungen sind sämmtlich, wo nichts anderes angegeben, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer ausgeführt. Die Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk gaben bei der Pseudoharnsäure stets einen etwas zu niedrigen Gehalt.

sauren Salze auf Uramil. Kocht man diese Substanz z. B. mit cyansaurem Ammoniak, so erhält man das Ammoniaksalz sehr leicht in glänzenden Blättchen. Man kann hierzu ein Gemisch von schwefelsaurem Ammoniak und cyansaurem Kali verwenden. Sie sind alle in Wasser löslich, aber gröfstentheils nicht reichlich; das Natronsalz ist noch am leichtesten löslich. Beim Erkalten einer heifsen Lösung scheiden sie sich in Krystallen aus; beim Glühen schmelzen sie unter Bildung von Cyanmetallen.

Pseudoharnsaures Ammoniak $N_4C_5O_4(NH_4)H_5 + 2$ aq. — Sättigt man eine kochende verdünnte Ammoniaklösung mit Pseudoharnsäure, so krystallisirt beim Erkalten das Salz in sehr voluminösen Blättchen und Nadeln aus. Es ist in concentrirtem Ammoniak nicht leichter löslich wie in verdünntem, und verbindet sich nicht mit mehr von demselben. Das Krystallwasser geht über 100° fort; über 130° zersetzt es sich, indem es roth wird und Ammoniak entwickelt. Es ist nicht zweckmäfsig, dasselbe mit essigsaurem Ammoniak darzustellen, da es sich dabei leicht röthlich färbt.

Im Vacuum getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen :

I. 2,5380 Grm. verloren bei 130° 0,2106 aq.
II. 0,9717 Grm. verloren bei 130° 0,0782 aq.
III. 0,9236 Grm. verloren bei 130° 0,0766 aq.
IV. 0,2592 Grm. gaben 1,2988 Platinsalmiak.

Für die Formel $N_4C_5O_4(NH_4)H_5 + 2$ aq. ist

	berechnet	I.	II.	III.
2 aq.	8,3	8,3	8,1	8,3

	berechnet	IV.
N	31,6	31,4

Bei 130° getrocknet erhielt man :

V. 0,4377 Grm. gaben 0,4752 CO_2 und 0,1926 H_2O

	berechnet	V.
C_5	29,6	29,6
H_9	4,5	4,9
N_5	34,5	—
O_4	—	—

Die Salze des Aethylamins und Anilins gleichen dem Ammoniaksalz.

Pseudoharnsaures Natron $N_4C_5O_4NaH_5 + 4$ aq. — Beim Sättigen einer kochenden Lösung von essigsaurem Natron mit der Säure erhält man dieses Salz nach dem Erkalten in Prismen, die blumenkohlartig miteinander verwachsen sind. Es ist besonders in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus mit 4 aq., welche es bei 140° verliert. In caustischer Natronlauge ist es sehr leicht löslich, bildet aber dennoch keine Verbindung mit zwei At. Natron. Fügt man nämlich Alkohol hinzu, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die bald zu einer weifsen amorphen Masse erstarrt, welche eben so viel Natron und Krystallwasser enthält, wie das aus Wasser erhaltene Salz. Man kann sich dieses Verhaltens bedienen, um ein gefärbtes Salz weifs zu erhalten, da diefs so besser gelingt als durch Umkrystallisiren. Die Resultate der Analyse sind folgende. Die Substanz war im Vacuum getrocknet :

I. 0,9411 Grm. mit Alkohol gefällt verloren bei 140° 0,2950 aq.

II. 0,2132 Grm. derselben Substanz gaben 0,0630 schwefelsaures Natron.

III. 0,2196 Grm. derselben Substanz gaben 0,0653 schwefelsaures Natron.

IV. 0,3038 Grm. derselben Substanz gaben 1,0901 Platinsalmiak.

V. 2,0376 Grm. aus Wasser krystallisirt verloren 0,3021 aq.

Die Formel $N_4C_5O_4NaH_5 + 4$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	V.
4 aq.	15,0	15,1	14,5

	berechnet	II.	III.	IV.
C_5	—	—	—	—
H_6	—	—	—	—
N_4	23,0	—	—	22,5
Na	9,4	9,6	9,6	—
O_6	—	—	—	—

Bei 140⁰ getrocknet gab die Substanz

VI. 0,2501 Grm. aus Wasser krystallisirt gaben 0,0849 schwefelsaures Natron.

Für $N_4C_5O_4NaH_5$

	berechnet	VI.
Na	11,3	11,0

Pseudoharnsaures Kali $N_4C_5O_4KH_5 + 2$ aq. — Man erhält dieses Salz aus dem Product der Einwirkung von Uramil auf cyansaures Kali durch einfaches Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in Form von glänzenden sehr voluminösen Blättchen. In derselben Form scheidet es sich aus einer heifsen Lösung von Pseudoharnsäure in essigsaurem Kali aus. Es ist in Wasser weniger leicht löslich wie das Natronsalz und verliert sein Krystallwasser erst über 140⁰. Ueber 180⁰ färbt es sich roth und zersetzt sich. In Kalilauge ist es leicht löslich und wird daraus durch Kohlensäure oder Essigsäure unverändert abgeschieden. Trotzdem ist es aber nicht im Stande mehr Kali aufzunehmen, und krystallisirt selbst aus sehr alkalischer Lösung mit demselben Gehalt daran aus.

I. 2,0850 Grm. verloren bei 170⁰ 0,1602 aq.

II. 0,8026 Grm. verloren bei 170⁰ 0,0617 aq.

III. 0,2219 Grm. einmal umkrystallisirtes Rohproduct gaben 0,0770 schwefelsaures Natron.

IV. 0,2636 Grm. aus Kalilauge auskrystallisirtes Salz gaben 0,0926 schwefelsaures Natron.

	berechnet	I.	II.
2 aq.	7,4	7,7	7,5

Für die Formel $N_4C_5O_4KH_5 + 2$ aq. berechnet sich

	berechnet	III.	IV.
K	15,0	15,5	15,0

Pseudoharnsaurer Kalk krystallisirt in schönen Prismen und entsteht beim Vermischen einer Chlorcalciumlösung mit einer heifsen Lösung eines der besprochenen Salze.

Pseudoharnsaurer Baryt $N_4C_5O_4BaH_5 + 5$ aq. — Dieses Salz krystallisirt beim Erkalten einer heifs mit Pseudoharnsäure gesättigten Lösung von essigsaurem Baryt in sehr feinen langen Nadeln, die wie krystallisirte Galle zu Kugeln vereinigt sind. Bei sehr langsamer Ausscheidung erhält man es in dickeren Nadeln, und beim Vermischen von Chlorbaryum mit der Lösung eines Alkalisalzes als ein aus Prismen bestehendes Krystallpulver, indem es schwerer löslich ist als die Salze der Alkalien. Es gelingt übrigens ebenfalls nicht, ein Salz mit 2 At. Baryum darzustellen, da bei Zusatz von Ammoniak zur Barytlösung doch dasselbe Salz mit einem At. Baryum ausgefällt wird.

I. 4,2558 Grm. mit essigsaurem Baryt erhaltenes Salz verloren bei 160° 0,6349 aq.

II. 0,5830 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,5061 CO_2 und 0,1240 H_2O.

III. 0,2672 Grm. desselben Salzes gaben 0,1022 kohlensauren Baryt.

IV. 0,2934 Grm. desselben Salzes 1,0070 Platinsalmiak.

V. 0,8149 Grm. mit ammoniakalischer BaCl-Lösung dargestellt verloren 0,2724 aq.

VI. 0,2652 Grm. desselben bei 150° getrocknet gaben 0,1218 schwefelsauren Baryt.

VII. 0,2263 Grm. desselben im Vacuum getrocknet gaben 0,0884 schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich für die wasserhaltige Substanz :

	berechnet	I.	V.
5 aq.	15,0	14,9	15,0

	berechnet	VII.
Ba	23,0	23,0,

für die trockene :

	berechnet	II.	III.	IV.	VI.
C_5	23,7	23,7	—	—	—
H_5	2,0	2,3	—	—	—
Ba	27,0	—	26,6	—	27,0
N_4	22,0	—	—	21,5	—
O_4	—	—	—	—	—

Bei 140° getrocknet gab die Substanz

VI. 0,2501 Grm. aus Wasser krystallisirt gaben
Natron.

Für $N_4C_5O_4NaH_5$

	berechnet	VI.
Na	11,3	11,0

Pseudoharnsaures Kali $N_4C_5O_4KH_5$
erhält dieses Salz aus dem Product der
Uramil auf cyansaures Kali durch einfach
aus heifsem Wasser in Form von glänzen
nösen Blättchen. In derselben Form sch
einer heifsen Lösung von Pseudoharnsau
Kali aus. Es ist in Wasser weniger lö
Natronsalz und verliert sein Krystallwa
Ueber 180° färbt es sich roth und zers
ist es leicht löslich und wird daraus du
Essigsäure unverändert abgeschieden.
nicht im Stande mehr Kali aufzunehm
selbst aus sehr alkalischer Lösung
daran aus.

I. 2,0850 Grm. verloren bei 170° 0,1
II. 0,8026 Grm. verloren bei 170° 0,06
III. 0,2219 Grm. einmal umkrystallisirt
schwefelsaures Natron.
IV. 0,2636 Grm. aus Kalilauge aus
schwefelsaures Natron.

	berechnet	
2 aq.	7,4	7,

Für die Formel $N_4C_5O_4KH_5$

	berechnet	
K	15,0	

Pseudoharnsaurer Kalk
und entsteht beim Vermischen
einer heifsen Lösung

[redacted] re $N_4C_8O_6H_6$.

[redacted] diese Säure zuerst entdeckt und
n LVI, 11), ihr aber eine un-
rt) beigelegt hat, erhielt sie zu-
on Harnsäure mit verdünnter Sal-
n der vom auskrystallisirten Alloxan
er konnte aber später bei Wieder-
neue Substanz nicht wieder erhalten
ei der Untersuchung auf die zufällig
ränken. Die Bildung von Hyduril-
ist erklärlich, wenn man bedenkt,
r Harnsäure mit verdünnter Salpeter-
it, und dafs diese Säure sich unter
äure verwandeln kann. Nun hatte
icke Mutterlauge auf einem Sandbade,
lich hoch steigen konnte, stehen lassen,
icht weiter berücksichtigte Umstand war
eranlassung zur Entstehung der Hyduril-
, wie ich gefunden habe, Dialursäure
iner syrupartigen Flüssigkeit Hydurilsäure

e bildet den Ausgangspunkt für die Dar-
ilsäure und ich werde daher zunächst meine
die Bereitung dieser Substanz im Grofsen

der Dialursäure. — Die Reduction des Al-
hwefelwasserstoff, welche von Liebig und
endet wurde, ist nicht zweckmäfsig, da man
von Flüssigkeit gebraucht und die Operation
. Es kommt nämlich bei der Darstellung der
darauf an, die Bereitung möglichst zu ver-
die Dialursäure im feuchten Zustande sich

Das Kupfersalz bildet kleine grünliche Nadeln, das Quecksilberoxydul- und -Oxydsalz glänzende Blätter und Nadeln. Das Bleisalz erhält man beim Sättigen einer kochenden Lösung von Bleizucker mit Pseudoharnsäure in stark am Glase haftenden Krusten, welche 2 aq. enthalten. Giefst man die Lösung eines pseudoharnsauren Salzes zu Bleiessig, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag im überschüssigen Bleiessig wieder auf; fügt man dann Ammoniak hinzu, so fällt ein weifser Niederschlag, der aber gröfstentheils aus Bleioxydhydrat besteht. Salpetersaures Silber giebt mit pseudoharnsauren Salzen einen weifsen Niederschlag, der sich aber bald unter Schwärzung zersetzt, und daher nicht untersucht werden konnte.

Man sieht aus den angeführten Thatsachen, dafs die Pseudoharnsäure in Beziehung auf die Salzbildung entschieden einbasisch ist, indem es selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht gelang, ein Salz mit 2 At. Metall zu erhalten. Ebenso weicht dieselbe in ihrem Verhalten gegen Bleisuperoxyd von der Harnsäure ab, es entsteht dabei kein Allantoïn. Gegen oxydirende Agentien in saurer Lösung, wie Salpetersäure und Brom, verhält sie sich dagegen genau wie Harnsäure und wird unter Sauerstoffaufnahme in Alloxan und Harnstoff gespalten.

Was die Constitution der Pseudoharnsäure betrifft, so ist ihre Entstehung aus Uramil leicht zu verstehen, da diese Substanz Ammoniak enthält und mit Cyansäure also eine Harnstoffverbindung bilden kann. Das Uramil selbst ist das Amid der Dialursäure, und da wir im Folgenden noch mehrfach auf diesen Körper zurückkommen müssen, so wird es besser sein, die theoretische Betrachtung der Pseudoharnsäure auch bis dahin zu verschieben.

Hydurilsäure $N_4C_8O_6H_6$.

Schlieper, welcher diese Säure zuerst entdeckt und beschrieben (diese Annalen LVI, 11), ihr aber eine unrichtige Formel ($N_3C_{12}O_{11}H_5$) beigelegt hat, erhielt sie zufällig beim Behandeln von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Eindampfen der vom auskrystallisirten Alloxan abfiltrirten Mutterlauge. Er konnte aber später bei Wiederholung des Versuches die neue Substanz nicht wieder erhalten und mufste sich daher bei der Untersuchung auf die zufällig entstandene Menge beschränken. Die Bildung von Hydurilsäure auf diesem Wege ist erklärlich, wenn man bedenkt, dafs bei der Oxydation der Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure Dialursäure entsteht, und dafs diese Säure sich unter Umständen in Hydurilsäure verwandeln kann. Nun hatte Schlieper die syrupdicke Mutterlauge auf einem Sandbade, dessen Temperatur ziemlich hoch steigen konnte, stehen lassen, und dieser von ihm nicht weiter berücksichtigte Umstand war wahrscheinlich die Veranlassung zur Entstehung der Hydurilsäure gewesen, da, wie ich gefunden habe, Dialursäure beim Erhitzen in einer syrupartigen Flüssigkeit Hydurilsäure giebt.

Die Dialursäure bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der Hydurilsäure und ich werde daher zunächst meine Erfahrungen über die Bereitung dieser Substanz im Grofsen mittheilen.

Darstellung der Dialursäure. — Die Reduction des Alloxantins mit Schwefelwasserstoff, welche von Liebig und Wöhler angewendet wurde, ist nicht zweckmäfsig, da man grofse Mengen von Flüssigkeit gebraucht und die Operation umständlich ist. Es kommt nämlich bei der Darstellung der Dialursäure alles darauf an, die Bereitung möglichst zu vereinfachen, da die Dialursäure im feuchten Zustande sich

leichter an der Luft oxydirt, als man den Angaben nach glauben sollte, und man die Umwandlung derselben in Alloxantin unter dem Mikroscop in ganz kurzer Zeit verfolgen kann. Ganz alloxantinfreie Dialursäure zu erhalten scheint mir sogar beinahe unmöglich, da selbst mit der gröfsten Vorsicht dargestellte mit Barytwasser immer die violette Alloxantinreaction zeigte. Besser ist die Strecker'sche Methode mittelst Zersetzung des Alloxans durch Cyankalium. Hierbei verliert man jedoch die Hälfte des Alloxans als oxalursaures Kali, welches sich nicht weiter verwerthen läfst, und erhält aufserdem das dialursaure Salz immer gelb gefärbt, so dafs man es durch Auflösen in Kali und Fällen reinigen mufs, was nicht ohne Verlust geschehen kann.

Will man sich des Alloxantins bedienen, so reducirt man dasselbe am Besten mit Natriumamalgam. Man rührt zu diesem Zwecke eine nicht zu grofse Menge Alloxantin in einer Reibschale mit Wasser zu einem dicken Brei an und trägt unter fortwährendem Umrühren Stücke von Natriumamalgam ein. Die Masse verdickt sich dabei und man mufs von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzufügen, um den breiartigen Zustand zu erhalten. Die dabei eintretende Erwärmung begünstigt die Reaction; sie darf jedoch nicht zu weit gehen, da sich sonst die Masse färben würde. Wenn das Natriumamalgam nicht mehr einwirkt, so löst man das vollständig weifse dialursaure Natron in heifser Salzsäure und läfst die Säure auskrystallisiren. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vollständig glatt vor sich :

$$N_4C_8O_7H_4 + H_2O + H_2 = 2\,N_2C_4O_4H_4$$

und die Ausbeute ist die berechnete.

Bei weitem bequemer und besonders zur Darstellung im Grofsen aus gefärbter Harnsäure geeignet ist folgende Methode, deren ich mich jetzt ausschliefslich bediene.

Man verwandelt die Harnsäure nach der Schlieper'schen Methode in Alloxan, indem man dieselbe mit Salzsäure anrührt und zerriebenes chlorsaures Kali in kleinen Portionen unter Umrühren einträgt, bis beinahe alle Harnsäure zersetzt ist. Der Brei von Alloxan wird dann in wenig lauwarmem Wasser gelöst, von der Harnsäure abfiltrirt und bei Anwendung gefärbter Harnsäure mit reiner Thierkohle behandelt. Ich will hierbei bemerken, dafs die Entfärbung mit Thierkohle von allen Harnsäurederivaten am Besten beim Alloxan gelingt. Man löst nun ein der angewendeten Menge Harnsäure gleiches Gewicht Zinn in überschüssiger starker Salzsäure, fügt die noch heifse Flüssigkeit mit einem Male zur Alloxanlösung und setzt noch so viel Salzsäure hinzu, bis das Volum auf ein Pfund verbrauchter Harnsäure 4 Liter beträgt. Es ist hierbei zu beachten, dafs wenn man weniger Zinn nimmt, oder die Flüssigkeiten allmälig und kalt mischt, Alloxantin auskrystallisirt. Ebenfalls ist es durchaus nothwendig, einen so grofsen Ueberschufs von Salzsäure anzuwenden, da sonst keine Dialursäure, sondern harte Krusten von dialursaurem Zinn auskrystallisiren und unter Umständen sogar gar keine Dialursäure erhalten wird. Das dialursaure Zinn löst sich in heifser Salzsäure und krystallisirt daraus in Nadeln, wird aber durch einen grofsen Ueberschufs von starker Salzsäure zersetzt und man kann so bei einer verunglückten Operation oft wenigstens noch einen Theil retten. Nach eintägigem Stehen ist die Dialursäure in kurzen vierseitigen Prismen auskrystallisirt, die sternförmig vereinigt sind und eine wie es scheint der Dialursäure eigenthümliche schwach gelbliche Färbung besitzen; sie wird dann schnell ausgewaschen, abgeprefst und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt, wenn genau nach der Vorschrift gearbeitet worden, etwa 50 pC. der Harnsäure; aus der Mutterlauge kann nichts mehr gewonnen werden.

Darstellung der Hydurilsäure. — 9 Theile der vollständig getrockneten Dialursäure werden mit 5 Theilen concentrirtem Glycerin, wie man es durch Abdampfen in einer Schale, bis das Thermometer 160° zeigt, erhält, in einem geräumigen Kolben übergossen und im Oelbade auf 140 bis 150° erhitzt. Es tritt hierbei eine lebhafte und gleichmäfsige Kohlensäureentwickelung ein, die nach einiger Zeit nachläfst, während die flüssige Masse sich verdickt. Wenn der Inhalt des Kolbens fest geworden und kein Gas mehr entweicht, so steigert man die Temperatur auf kurze Zeit bis 160° und entfernt nach dem Erkalten das Glycerin durch Auswaschen. Das so erhaltene gelblich-weifse körnige Pulver ist saures hydurilsaures Ammoniak.

Das Glycerin wird bei dieser Reaction nicht verändert und spielt nur die Rolle eines Lösungsmittels, indem die Dialursäure in hydurilsaures Ammoniak, Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt :

$$5\,N_2C_4O_4H_4 = 2\,N_4C_8O_6(NH_4)H_5 + 3\,CO_2 + CH_2O_2$$

Dialursäure Hydurilsaures Ammoniak.

Die Ameisensäure bleibt beim Glycerin und kann nach dem Verdünnen mit Wasser durch Destillation daraus erhalten werden.

Zur Bildung der Hydurilsäure werden eigentlich nur vier At. Dialursäure verwendet, das fünfte wird oxydirt und zerfällt in Ammoniak, Kohlen- und Ameisensäure, wie man aus den folgenden Gleichungen sieht :

$$4\,N_2C_4O_4H_4 = 2\,N_4C_8O_6H_6 + 2\,H_2O + 2\,O$$

Dialursäure Hydurilsäure.

$$N_2C_4O_4H_4 + 2\,H_2O + 2\,O = 2\,NH_3 + 3\,CO_2 + CH_2O_2.$$

Das entstehende Ammoniak vereinigt sich gleich mit der Hydurilsäure zu dem sauren Salze $N_4C_8O_6(NH_4)H_5$.

Um reine Hydurilsäure aus dem rohen Ammoniaksalze zu bekommen, habe ich es am Zweckmäfsigsten gefunden,

daraus zuerst das Kupfersalz darzustellen und dieses mit Salzsäure zu zersetzen. Es ist nämlich bei diesem Salze am Leichtesten, die Säure farblos und frei von der Base zu erhalten, während man bei Anwendung des Ammoniaksalzes nur durch einen Kunstgriff dahin gelangt, da das Verhalten dieses Salzes gegen starke Säuren ziemlich complicirt ist. Das rohe hydurilsaure Ammoniak löst sich leicht und vollständig in Ammoniak auf, und Salzsäure schlägt aus dieser Lösung Hydurilsäure als amorphes kreideweifses Pulver nieder. Versucht man aber diesen Niederschlag auszuwaschen, so wird er auf dem Filter fest und verstopft dasselbe, und übergiefst man ihn mit heifsem Wasser oder heifser Salzsäure, so wird er zwar krystallinisch, nimmt dabei jedoch wieder Ammoniak aus der Mutterlauge auf. Es gelingt nur dann, ammoniakfreie Säure zu erhalten, wenn man den Niederschlag mit einem Ueberschufs von kalter Salzsäure übergiefst und das krystallinisch gewordene Pulver mit verdünnter Salzsäure auswascht.

Schlieper, welcher seine Säure durch Zersetzung des Kalisalzes mit Salzsäure erhielt, hat diese Schwierigkeit schon bemerkt, aber es gelang ihm nicht, alles Kali zu entfernen, wie man aus dem Verhalten derselben gegen Salpetersäure und aus dem 2 bis 3 pC. zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt sehen kann.

Nach vielen Versuchen hat sich folgendes Verfahren am Besten bewährt.

Man trägt das rohe Ammoniaksalz in kochendes Wasser ein, fügt Ammoniak hinzu bis der Geruch nicht mehr verschwindet, filtrirt und setzt Kupfervitriollösung hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelgrün und setzt, wenn sie noch heifs war, schwarze wasserfreie, war sie abgekühlt, rothe wasserhaltige Warzen des neutralen Kupfersalzes ab. Der Niederschlag wird dann in heifse Salzsäure eingetragen

und die krystallinisch abgeschiedene Hydurilsäure mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Wäscht man mit Wasser aus, so nimmt die Hydurilsäure wieder etwas Kupfer auf und mufs noch einmal mit Salzsäure behandelt werden. Die Salzsäure wird endlich durch Trocknen im Wasserbade entfernt.

Hydurilsäure. — Die nach obiger Vorschrift dargestellte, bis zu 50 pC. der Dialursäure betragende Hydurilsäure bildet ein voluminöses weifses Pulver mit einem Stich in's Gelbliche, und kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig rein und farblos erhalten werden.

Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem etwas leichter löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen vierseitigen Säulen, welche 4 aq. enthalten. In Alkohol ist sie ebenfalls sehr schwer löslich, indessen wird die wässerige Lösung nicht durch denselben gefällt.

Schwefelsäure löst die Säure ohne Veränderung, beim Versetzen mit Wasser wird aber nur ein Theil wieder abgeschieden; in Salzsäure ist sie schwerer löslich wie in Wasser, und wird aus der wässerigen Lösung durch dieselbe allmälig niedergeschlagen. Aus concentrirten heifsen Lösungen mit Salzsäure niedergeschlagen erscheint sie als ein aus kleinen rhombischen Tafeln bestehendes Pulver, welches nur 2 aq. enthält, und in derselben Form bekommt man sie, wenn man den amorphen Niederschlag, welchen Salzsäure in der ammoniakalischen Lösung hervorbringt, mit einem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure übergiefst.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,4460 Grm. aus verdünnter Lösung in Nadeln krystallisirt und etwas verwittert gaben 0,5514 CO_2 und 0,1452 H_2O.

Die Formel $N_4C_8O_6H_6 + 4$ aq. verlangt

	berechnet	I.
C	33,1	33,7
H	3,4	3,6

Die in rhombischen Tafeln krystallisirende, mit Salzsäure aus dem Ammoniaksalz erhaltene Säure verlor bei 140° getrocknet 6,86 Wasser; 2 aq. verlangen 6,77.

I. 0,2358 Grm. gaben 0,3248 CO_2 und 0,0545 H_2O.

II. 0,3480 Grm. gaben 0,4791 CO_2 und 0,0792 H_2O.

III. 0,5733 Grm. gaben 0,7945 CO_2 und 0,1278 H_2O.

IV. 0,2820 Grm. gaben 0,9833 Platinsalmiak.

Für die Formel $N_4C_8O_6H_6$ ergiebt sich hieraus:

	berechnet	I.	II.	III.	IV.	Schlieper
C_8	37,8	37,6	37,6	37,8	—	35,6
H_6	2,4	2,6	2,5	2,5	—	2,3
N_4	22,0	—	—	—	21,8	20,8
O_6	—	—	—	—	—	—

Die Hydurilsäure wird von reducirenden Substanzen nicht, von oxydirenden, wie Chlor, Brom, Salpetersäure, Silberoxyd, Bleisuperoxyd und Eisenchlorid, leicht zersetzt und giebt dabei sehr verschiedene Producte. Sie verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu verändern, und ist auch gegen Alkalien sehr beständig, so dafs selbst schmelzendes Kali sie nur langsam und ohne Schwärzung angreift, wobei Oxalsäure gebildet wird. Sie ist in Ammoniak, Kali und Natronlauge leicht löslich und giebt mit denselben ziemlich leicht lösliche Salze; die Salze der anderen Metalle sind schwer- oder unlöslich. Die Hydurilsäure ist eine starke zweibasische Säure und zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung von sauren Salzen, die essigsauren unter Bildung von neutralen Salzen, mit Ausnahme des Ammoniak- und Kalisalzes. Die Salze können in der Regel nicht durch doppelte Zersetzung dargestellt werden, da die Hydurilsäure eine grofse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen besitzt, und man mufs sich meistens der freien Säure bedienen.

Erkannt wird die Hydurilsäure am Besten durch die prachtvoll dunkelgrüne Färbung, die sie und ihre Salze in Lösung mit Eisenchlorid zeigen. Die Farbe wird durch über-

schüssige starke Säuren und Alkalien zerstört, und ebenso durch Erhitzen, wobei sie unter Zersetzung der Hydurilsäure in Roth übergeht. Characteristisch ist auch der kreideweifse Niederschlag, den Salzsäure in der alkalischen Lösung derselben hervorbringt, und ihr Verhalten gegen Salzsäure und chlorsaures Kali und gegen Salpetersäure, wovon nachher die Rede sein wird.

Saures hydurilsaures Ammoniak wird beim Erhitzen von Dialursäure in Glycerin fast rein, nur etwas gelblich gefärbt erhalten. Es löst sich in kochendem Wasser ziemlich leicht und scheidet sich daraus nach dem Erkalten in Körnern und Krusten ab. Zur Reinigung löst man es in heifsem verdünntem Ammoniak und versetzt mit Essigsäure, wobei das Salz in kleinen octaëdrischen Krystallen, die sehr bald unförmlich werden, niederfällt. Starke Säuren entziehen demselben das Ammoniak nur theilweise, und Schlieper hat nach seiner Beschreibung zu urtheilen ein solches Gemenge von Hydurilsäure mit dem Ammoniaksalze für das letztere angesehen. Es enthält kein Krystallwasser und gab bei 140° getrocknet folgende Zahlen :

I. 0,4210 Grm. gaben 0,5440 CO_2 und 0,1290 H_2O.

Die Formel $N_4C_8O_6(NH_4)H_5$ verlangt :

	berechnet	I.
C	35,4	35,2
H	3,3	3,4.

Neutrales hydurilsaures Ammoniak krystallisirt beim Abdampfen oder Erkalten einer heifs gesättigten Lösung des sauren Salzes in Ammoniak. Beim schnellen Erkalten erhält man es in Nadeln, die 2 aq. enthalten, und in derselben Form wird es durch Schwefelammonium, worin es vollständig unlöslich ist, gefällt. Beim Stehen oder Abdampfen bilden sich grofse Krystalle, welche 4 aq. enthalten und an der Luft unter Wasser- und Ammoniakverlust verwittern.

In Wasser ist es ziemlich, in Ammoniak sehr leicht löslich und wird daraus durch Alkohol vollständig in amorphen Flocken oder Nadeln gefällt.

Mit Schwefelammonium gefällte Nadeln :

I. 0,2370 Grm. gaben 0,2767 CO_2 und 0,1017 H_2O.

II. 0,2032 Grm. gaben 0,8958 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6(NH_4)_2H_4 + 2$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_8	31,4	31,8	—
H_{14}	4,6	4,8	—
N_6	27,4	—	27,6
O_7	—	—	—

Grofse glänzende, beim Stehen erhaltene Krystalle, welche ein wenig verwittert waren :

I. 0,3295 Grm. gaben 0,3453 CO_2 und 0,1622 H_2O *).

II. 0,4240 Grm. gaben 1,6487 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6(NH_4)_2H_4 + 4$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.
C_8	28,0	28,5	—
H_{16}	5,3	5,4	—
N_6	24,5	—	24,4
O_8	—	—	—

Ich verdanke der Güte des Herrn Professor Rammelsberg eine Messung uud Bestimmung dieser Krystalle, und theile im Folgenden die Resultate derselben mit.

Hydurilsaures Ammoniak. — Die Krystalle gehören dem zwei- und eingliederigen System an (Fig. 1 auf Taf. I.).

Gemessen sind die Winkel :

$p^{3/2}$	: $p^{3/2}$ über a	=	89°
q	: q	=	113°15′
q	: a	=	106°30′

*) Mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt.

daraus berechnet:

für o das Axenverhältnifs a : b : c

= 1,0821 : 1 : 0,7003

$o^{1/3}$ = a : $^1/_3$b : c

$o^{1/2}$ = $^1/_2$a' : b : c

$p^{3/2}$ = a : $^3/_2$b : ∞c

^2p = 2a : b : ∞c

q = b : c : ∞a

a = a : ∞b : ∞c

	berechnet	beobachtet
o : o =	123° 8'	
o : a =	123 54	124° 30'
o : q =	162 36	163
$o^{1/3}$: $o^{1/3}$ =	62 54	
$o^{1/3}$: a =	109 25	110 20
: o =	149 53	
$o,^{1/2}$: $o,^{1/2}$ =	117 4	
$o,^{1/2}$: a' =	114 29	114
: q =	139 1	140 25
: o =	121 37	
$p^{3/2}$: $p^{3/2}$ — a =		89 0 gemessen
: b =	91 0	91 0
$p^{3/2}$: a =	134 30	134 15
^2p : ^2p — a =	36 16	
b =	143 44	143
^2p : a =	108 8	108 0
: $p^{3/2}$ =	153 38	153 25
q : q — c =		113 15 gemessen
— b =	66 45	
q : a =		106 30 gemessen.

Hydurilsaures Kali konnte nicht erhalten werden, da Essigsäure aus der kalischen Lösung Hydurilsäure fällt, die veränderliche Mengen von Kali enthält. Ebenso erhält man auf Alkoholzusatz eine Substanz mit mehr Kali, als dem neutralen Salze zukommt. Es ist jedenfalls auffallend, dafs die Hydurilsäure so geringe Verwandtschaft zum Kali zeigt, obgleich sie sich darin sehr leicht löst.

Hydurilsaures Natron ist dagegen eine schöne und beständige Verbindung, die man am Besten so darstellt, dafs man eine Lösung von Hydurilsäure in starker Natronlauge mit Essigsäure ansäuert und mit Alkohol versetzt. Das neutrale Salz scheidet sich dann in farblosen, kleinen und glänzenden Prismen aus, die in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem leicht löslich sind. Das saure Salz scheint nicht zu existiren.

Die Analyse ergab :

I. 1,0395 Grm. verloren 0,2025 aq.

II. 0,3208 Grm. gaben 0,1215 schwefelsaures Natron.

Die Formel $N_4C_8O_6Na_2H_4$ + 8 aq. verlangt :

	berechnet	
		I.
8 aq.	19,5	19,5.
		II.
Na_2	12,4	12,3.

Saurer hydurilsaurer Kalk setzt sich beim Vermischen von Hydurilsäure und Chlorcalciumlösung in kleinen glänzenden Prismen ab, die in Wasser unlöslich sind.

I. 0,4557 Grm. gaben 0,0985 schwefelsauren Kalk.

II. 0,3305 Grm. gaben 0,0705 schwefelsauren Kalk.

Die Formel $N_4C_8O_6CaH_5$ + 8 aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.
Ca	6,5	6,4	6,3.

Neutraler hydurilsaurer Kalk entsteht aus Hydurilsäure und essigsaurem Kalk als amorpher weifser Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. Dieses Salz scheint 6 aq. zu enthalten und 2 aq. bei 130° zu verlieren.

I. 0,9364 Grm. bei 130° getrocknet verloren 0,0577 aq.

II. 0,4195 Grm. gaben 0,1685 schwefelsauren Kalk.

Die Formel $N_4C_8O_6Ca_2H_4$ + 6 aq. verlangt :

	berechnet	
		I.
2 aq.	5,2	6,0.
		II.
2 Ca	11,6	11,8.

Die bei 130° getrocknete Substanz gab :

III. 0,3197 Grm. gaben 0,1337 schwefelsauren Kalk.

Die Formel $N_4C_8O_6Ca_2H_4 + 4$ aq. verlangt :

	berechnet	III.
2 Ca	12,2	12,3.

Neutraler hydurilsaurer Baryt fällt als amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird, beim Zusatz von heifser Hydurilsäurelösung zu essigsaurem Baryt.

I. Das Salz verliert bei 220⁰ 4,2 pC. Wasser.

II. 0,3596 Grm. gaben 0,2054 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $N_4C_8O_6Ba_2H_4 + 2$ aq. verlangt :

	berechnet	I.
2 aq.	4,4	4,2.
		II.
2 Ba	33,6	33,6.

Das Ammoniaksalz mit Chlorbaryum gefällt giebt eine in Nadeln krystallisirende Doppelverbindung mit diesem letzteren.

Saures hydurilsaures Zink krystallisirt aus einer mit Chlorzink versetzten Hydurilsäurelösung in schönen federartig gruppirten Nadeln von lebhaftem Glanze.

I. 0,2873 Grm. gaben 0,0318 Zinkoxyd.

Die Formel $N_4C_8O_6ZnH_5$ verlangt :

	berechnet	I.
Zn	9,1	8,9.

Neutrales hydurilsaures Zink fällt beim Vermischen von Hydurilsäure mit überschüssiger Zinklösung als weifser amorpher Niederschlag, der krystallinisch wird.

I. 1,2932 Grm. verloren 0,1455 aq.

II. 0,4445 Grm. gaben 0,1018 Zinkoxyd.

Die Formel $N_4C_8O_6Zn_2H_4 + 4$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.
4 aq.	10,2	11,2	—
2 Zn	18,4	—	18,4.

Das getrocknete Salz lieferte folgende Zahlen :

III. 0,3447 Grm. gaben 0,089 Zinkoxyd.

Die Formel $N_4C_8O_6Zn_2H_4$ verlangt :

	berechnet	III.
2 Zn	20,5	20,8.

Saures hydurilsaures Kupfer entsteht beim Eintragen von essigsaurem Kupfer in überschüssige Hydurilsäurelösung, oder beim Vermischen der letzteren mit Kupfervitriol. Aus concentrirter Lösung fällt es als feine gelbe Nadeln, aus verdünnter krystallisirt es in dünnen Prismen von glänzender gelber Farbe. Ueberschüssige starke Säuren zersetzen das Salz. Es verliert beim Erhitzen 8 aq. und verwandelt sich in ein rothes Pulver von wasserfreiem Salz, das man auch beim Vermischen heifser Lösungen erhält.

I. 1,6200 Grm. verloren 0,3350 aq.

II. 0,2057 Grm. gaben 0,0225 Kupferoxyd.

III. 0,5700 Grm. gaben 0,0640 Kupferoxyd.

Die Formel $N_4C_8O_6CuH_5 + 8$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.
8 aq.	20,2	20,7	—	—
Cu	8,9	—	8,7	9,0.

Das getrocknete Salz gab :

IV. 0,2910 Grm. gaben 0,0415 Kupferoxyd.

Die Formel $N_4C_8O_6CuH_5$ verlangt :

	berechnet	IV.
Cu	11,1	10,9.

Neutrales hydurilsaures Kupfer wird erhalten durch Eintragen von Hydurilsäure in überschüssiges essigsaures Kupfer, oder durch Vermischen des neutralen Ammoniak- oder Natronsalzes mit Kupfervitriol. In kalten verdünnten Lösungen entsteht ein rother, aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag von wasserhaltigem, in warmen und concentrirten ein dunkelbraunrother von wasserfreiem Salz. Das rothe Salz verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasserverlust ebenfalls in das braune, nimmt aber in Berührung mit Wasser dieses wieder auf. Von heifser überschüssiger Salzsäure wird es

vollständig in Hydurilsäure und Chlorkupfer zersetzt. Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

I. 1,0390 Grm. verloren 0,1965 aq.

II. 0,3195 Grm. gaben 0,0630 Kupferoxyd.

III. 0,3050 Grm. gaben 0,0595 Kupferoxyd.

IV. 0,3152 Grm. gaben mit Natronkalk 0,7450 Platinsalmiak.

V. 0,3752 Grm. gaben 0,8940 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6Cu_2H_4 + 8$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
8 aq.	18,6	18,9	—	—	—	—
2 Cu	16,4	—	15,7	15,6	—	—
4 N	14,2	—	—	—	14,8	14,9.

Hydurilsaures Eisenoxydul ist ein weifser Niederschlag, der bald grün wird.

Hydurilsaures Eisenoxyd ist ein dunkelgrüner Niederschlag, der sich beim Vermischen von Ammoniak- oder Natronsalz mit Eisenchlorid bildet und sehr leicht zersetzbar ist. Auf der Entstehung dieses Salzes beruht die grüne Färbung, welche Hydurilsäurelösung mit Eisenchlorid zeigt und die das beste Erkennungsmittel für Hydurilsäure ist.

Hydurilsaures Blei ist ein in Essigsäure unlöslicher, in Salpetersäure löslicher weifser Niederschlag, den Hydurilsäure in Bleizucker hervorbringt.

Hydurilsaures Silber. — Essigsaures Silber giebt mit Hydurilsäure kleine glänzende Prismen, die leicht grau werden; mit hydurilsaurem Ammoniak erhält man in der Kälte einen weifsen Niederschlag, in der Wärme Krystalle, die sich aber gleich unter Zersetzung schwärzen. Schlieper's Analysen dieses Salzes zeigen auch, dafs er eine veränderte Substanz in Händen gehabt, da der Silbergehalt viel zu hoch, der Kohlenstoff zu niedrig gefunden wurde. Beim Kochen des hydurilsauren Silbers mit Wasser wird das Silber reducirt und es entsteht durch Oxydation der Hydurilsäure eine neue

Säure, die ich noch nicht näher untersucht habe, aber vorläufig Oxyhydurilsäure nennen will. Man erhält dieselbe Säure beim Erhitzen von Hydurilsäure mit Eisenchlorid, und sie ist leicht an der blutrothen Färbung zu erkennen, die sie mit letzterem zeigt und die der Farbe des Rhodaneisens gleicht.

Die Entstehung der Hydurilsäure aus der Dialursäure steht in einem sehr einfachen Verhältnifs zur Bildung des Alloxantins aus derselben. Wie nämlich die Dialursäure in jenem Falle Sauerstoff abgiebt, so nimmt sie in diesem Sauerstoff auf, beide Male unter Austritt von Wasser :

$$\underset{\text{Dialursäure}}{2\,N_2C_4O_4H_4} - O = \underset{\text{Hydurilsäure.}}{N_4C_8O_6H_6} + H_2O$$

$$\underset{\text{Dialursäure}}{2\,N_2C_4O_4H_4} + O = \underset{\text{Alloxantin.}}{N_4C_8O_8H_6} + H_2O$$

Aber auch die Constitution dieser beiden Körper scheint eine ähnliche zu sein. Denn gerade wie Alloxantin sich leicht in Alloxan und Dialursäure spaltet, so zerfällt auch Hydurilsäure unter dem Einflusse starker Oxydationsmittel in zwei Gruppen, die nur die Hälfte des Stickstoffs und Kohlenstoffs haben. Rauchende Salpetersäure giebt z. B. damit Alloxan, und Brom neben diesem noch eine besondere Substanz, das Alloxanbromid $N_2C_4O_3H_2Br_2$. Man ist also berechtigt, die Formel der Hydurilsäure nach dem Vorbild des Alloxantins aus zwei Theilen zusammenzusetzen, welche sich nur durch den Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff vom Alloxan und der Dialursäure unterscheiden :

$$\underset{\text{Alloxantin}}{N_4C_8O_8H_6} = \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + \underset{\text{Dialursäure.}}{N_2C_4O_4H_4}$$

$$\underset{\text{Hydurilsäure.}}{N_4C_8O_6H_6} = N_2C_4O_3H_2 + N_2C_4O_3H_4$$

Die Natur der beiden Bestandtheile der Hydurilsäure kann nur durch das Studium ihrer Abkömmlinge aufgeklärt werden, wefshalb ich mich zunächst zu diesen wende.

Bichlorhydurilsäure.

Man erhält dieses Substitutionsproduct durch Eintragen von chlorsaurem Kali in einen Brei von Hydurilsäure und starker Salzsäure. Man setzt das zerriebene Salz in kleinen Portionen unter Umrühren zu, bis man keine Veränderung mehr bemerkt und Euchlorin sich reichlich entwickelt, und wascht dann das schneeweifse Pulver von Chlorhydurilsäure mit Wasser aus. Diese Säure ist in kaltem und heifsem Wasser sehr schwer löslich; man benutzt daher zum Umkrystallisiren zweckmäfsig ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Trockene Chlorhydurilsäure wird nämlich von dieser sehr wenig angegriffen und kann damit selbst im Wasserbade erwärmt werden, verdickt sich aber dabei und giebt dann nach vorsichtigem Vermischen mit Wasser kleine rhombische Krystalle, welche 4 aq. enthalten. Sie ist aufserordentlich beständig in sauren Flüssigkeiten, wird von Chlor nicht, von Salpetersäure selbst in der Wärme nur langsam unter Bildung von Dilitursäure angegriffen, von Alkalien dagegen leicht zersetzt.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 3,6168 Grm. verloren bei 120° 0,3770 aq., welches aber etwas Salzsäure enthielt. Die Chlorbestimmungen gaben daher keine ganz übereinstimmenden Resultate.

II. 0,5818 Grm. gaben 0,5280 CO_2 und 0,1238 H_2O.

II. 0,3462 Grm. gaben 0,8528 Platinsalmiak.

III. 0,5088 Grm. gaben 0,4962 CO_2 und 0,1105 H_2O.

III. 0,2340 Grm. gaben 0,5790 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6Cl_2H_4 + 4$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	
4 aq.	10,0	10,4	
		II.	III.
C_8	26,7	27,0	26,6
H_8	2,2	2,6	2,4
N_4	15,5	15,4	15,5
Cl_2	—	—	—
O_8	—	—	—

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab :

IV. 0,3325 Grm. gaben 0,3646 CO_2 und 0,0462 H_2O.

IV. 0,2760 Grm. gaben 0,7685 Platinsalmiak.

V. 0,3600 Grm. gaben 0,3923 CO_2 und 0,0475 H_2O.

V. 0,6990 Grm. gaben 1,9345 Platinsalmiak.

Die Formel $N_4C_8O_6Cl_2H_4$ verlangt :

	berechnet	IV.	V.
C_8	29,7	29,9	29,7
H_4	1,3	1,5	1,5
N_4	17,3	17,4	17,3
Cl_2	—	—	—
O_6	—	—	—

Die Bichlorhydurilsäure ist eine starke zweibasische Säure. Sie löst sich in den Alkalien besonders in der Wärme, und wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt. Die Lösung färbt sich beim Kochen roth, es entsteht Chlormetall und eine Säure, die ich noch nicht untersucht habe.

Neutrales chlorhydurilsaures Kali krystallisirt aus einer in der Wärme mit der Säure gesättigten Kalilauge in schönen kleinen sechsseitigen Tafeln. Beim Zusammenbringen von Chlorhydurilsäure mit concentrirter Lauge erhält man es unter Erwärmung als krystallinisches weifses Pulver. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich. Es verliert bei 120° sein Krystallwasser nicht und färbt sich bei stärkeren Erhitzen unter Zersetzung roth.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 0,5759 Grm. gaben 0,2320 schwefelsaures Kali.

II. 0,5315 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,3522 Chlorsilber.

Die Formel $N_4C_8O_6Cl_2K_2H_2 + 4$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.
2 K	17,9	18,06	—
2 Cl	16,3	—	16,38.

(Die Fortsetzung dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber einige neue organische Verbindungen des Siliciums und das Atomgewicht dieses Elementes;

von *C. Friedel* und *J. M. Crafts* *).

Bei den Fortschritten, welche die Kenntnifs der s. g. organometallischen Verbindungen durch die schönen Arbeiten von Bunsen, Frankland, Cahours und Riche, Strecker, Baeyer, Wanklyn u. a. gemacht hat, schien es uns an der Zeit, die Untersuchung der organischen Verbindungen des Siliciums wieder aufzunehmen, welche durch Ebelmen in seiner Abhandlung über die Aether der Kieselsäure so glänzend eröffnet worden ist.

Wir haben gedacht, dafs diese Untersuchung eine Bestätigung des Atomgewichtes des Siliciums abgeben könne, wie dasselbe in der letzten Zeit, namentlich durch Odling, Cannizzaro und Wurtz, auf Grund der Hypothese Avogadro's und Ampère's abgeleitet worden ist, nach welcher die Moleculargewichte der zusammengesetzten Körper im Dampfzustand gleiches Volum erfüllen. Welche Wichtigkeit man auch diesem Gesetze — Angesichts der schönen Resultate, zu welchen es Gerhardt für die organischen Verbindungen geführt hat, und der so befriedigenden Ergebnisse bezüglich der Atomgewichte, welche man für die Mehrzahl der einfachen Körper daraus abgeleitet hat — beilegen möge, so bleibt es nichts destoweniger eine physikalische Hypothese, welche man nothwendig einer möglichst grofsen Zahl chemischer Bestätigungen unterwerfen mufs.

---

*) Compt. rend. LVI, 590.

Wir glauben einige solche Bestätigungen in den Thatsachen gefunden zu haben, welche wir hier mittheilen.

Setzt man H_2 = 2 Volume, so werden 2 Volume Chlorsilicium Cl_4 oder 142 Th. Chlor mit 28 Th. Silicium verbunden enthalten. Nimmt man das Chlorsilicium als den Typus der Siliciumverbindungen, so ist die einfachste Formulirung desselben $SiCl_4$, wo Si 28 Th. Silicium bedeutet. Hiernach wäre die wasserfreie Kieselsäure $Si\Theta_2$ und das normale Kieselsäurehydrat, welches zu dem Chlorsilicium in derselben Beziehung steht wie das s. g. Essigsäurehydrat zu dem Chloracetyl — dafs es nämlich $H\Theta$ an der Stelle von Cl enthält —, wäre $\left.\begin{matrix}Si\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$. Auf dieses Kieselsäurehydrat ist Ebelmen's Kieselsäureäther zu beziehen, in welchem schon Gerhardt 4 At. Aethyl annahm.

Durch halbstündiges Erhitzen von Kieselsäureäther mit Chlorsilicium, im Verhältnifs von 3 Aeq. des ersteren Körpers auf 1 Aeq. des letzteren, in zugeschmolzener Röhre auf 160° haben wir ein Product erhalten, welches gröfstentheils zwischen 152 und 158° überdestillirte. Dieses Product raucht nicht an der Luft und besitzt in keiner Weise den Geruch des Chlorsiliciums. Auf Alkohol wirkt es sofort ein, unter Entwickelung von Clorwasserstoffsäure und Wiederbildung von Kieselsäureäther. Nach wiederholten fractionirten Destillationen haben wir die zwischen 155 und 157° aufgesammelte Portion analysirt. Die für den Kohlenstoff, den Wasserstoff, das Chlor und das Silicium erhaltenen Zahlen stimmen genau zu den von der Formel $\left.\begin{matrix}Si\\3\,\Theta_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta_3$ geforderten *). Die Dampfdichte

*) Im Répertoire de chemie pure V, 174 geben Friedel und Crafts bezüglich einzelner der oben besprochenen Substanzen

des Productes wurde = 7,05 gefunden; sie berechnet sich zu 6,87.

Die Einwirkung verlief also wie wir es gehofft hatten; sie läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$3 \left.\begin{matrix} Si \\ 4\,G_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta_4 + SiCl_4 = 4 \left.\begin{matrix} Si \\ 3\,G_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} \Theta_3.$$

In der von uns erhaltenen Aetherart sind somit der vierte Theil des Aethyls und 1 Mol. Sauerstoff ausgetreten und durch 1 At. Chlor ersetzt; man kann somit nicht annehmen, dafs der Kieselsäureäther weniger als 4 At. Aethyl enthalte, noch folgerecht, dafs das Chlorsilicium weniger als Cl_4 enthalte.

Die etwas unter 150° übergehenden Portionen des Productes enthalten einen Ueberschufs an Chlor, was uns vermuthen liefs, dafs sie einen Körper enthalten, welcher zu der eben besprochenen Verbindung (dem Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers) in derselben Beziehung steht, wie diese zu dem Kieselsäureäther.

Nach unseren Analysen verschiedener Producte, welche zwischen 133 und 140° aufgesammelt waren, halten wir uns zu der Schlufsfolgerung berechtigt, dafs diese Flüssigkeiten verhältnifsmäfsig viel Dichlorhydrin $\left.\begin{matrix} Si \\ 2\,G_2H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$, welches gegen 136° siedet, enthielten.

Zahlenresultate, welche wir in den folgenden Anmerkungen mittheilen. Die Zusammensetzung der Verbindung $\left.\begin{matrix} Si \\ 3\,G_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} \Theta_3$ ergab sich :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	36,06	36,27
Wasserstoff	7,46	7,56
Silicium	13,95	14,10
Chlor	18,11	17,88.

D. R.

Dasselbe Product bildet sich in geringer Menge, zugleich mit einer beträchtlichen Quantität des Monochlorhydrins, wenn man einen Ueberschufs von Chlorsilicium auf wasserfreien Alkohol einwirken läfst.

Das Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers bildet sich auch noch bei verschiedenen anderen Reactionen, z. B: auch bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids und des Chloracetyls auf den Kieselsäureäther. Bei Anwendung von Chloracetyl erhält man nur Essigsäureäther und Chlorhydrine, aber keine Spur von Essigkieselsäureäther, welchen wir auf diese Art zu erhalten gehofft hatten.

Mischt man das Monochlorhydrin mit Amylalkohol nach gleichen Aequivalenten, so tritt Erwärmung ein; es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und bei der Destillation des Productes geht dasselbe fast ganz zwischen 205 und 225° über. Die zwischen 216 und 225° aufgesammelte Flüssigkeit ergab bei der Analyse Zahlen, welche genau der Formel $\left.\begin{matrix} Si \\ 3\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O_4$ entsprechen *), d. h. der Formel des Kieselsäureäthers, in welcher der vierte Theil des Aethyls durch Amyl ersetzt ist.

Dieser Körper wird durch alkoholische Ammoniaklösung schwieriger zersetzt als der Kieselsäureäther; Ebelmen hat dasselbe bereits für den Amyläther der Kieselsäure angegeben.

Siliciumäthyl. — Das Chlorsilicium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Zinkäthyl nicht ein. Erhitzt man ein Gemische dieser beiden Substanzen, in welchem Chlor und Zink nach gleichen Aequivalenten enthalten sind, in einer

---

*) Gefunden wurden in der zwischen 216 und 225° übergegangenen Portion 52,74 pC. C und 10,13 H; in einer zwischen 223 und 230° übergegangenen Portion 10,8 pC. Si. Es berechnen sich nach der oben gegebenen Formel 52,80 pC. C, 10,40 H und 11,12 Si. *D. R.*

zugeschmolzenen Glasröhre, so beginnt die Einwirkung erst gegen 140°; bei 160° ist sie nach drei Stunden vollendet. Bei dem Oeffnen der Röhre entweicht dann eine beträchtliche Menge eines Gases, das mit wenig leuchtender Flamme brennt. Die rückständige Flüssigkeit enthält einen anderen sehr flüchtigen, mit hellleuchtender Flamme brennenden Kohlenwasserstoff, eine erhebliche Menge Chlorsilicium und eine zwischen 152 und 154° siedende Flüssigkeit. Der feste Rückstand besteht aus Chlorzink, welchem metallisches Zink beigemengt ist, was die Bildung der Kohlenwasserstoffe erklärt.

Die bei etwa 153° siedende Flüssigkeit ist, nach dem Waschen mit Wasser zur Beseitigung einer kleinen Menge Chlorsilicium und abermaliger Destillation, vollkommen farblos, unlöslich in Wasser und specifisch leichter als dieses. Sie wird durch concentrirte Kalilauge und durch gewöhnliche Salpetersäure nicht angegriffen. Sie brennt mit leuchtender Flamme, unter Verbreitung eines weifsen, aus Kieselsäure bestehenden Rauches. Sie ergab Procentgehalte an Kohlenstoff und an Wasserstoff, welche mit der Formel $Si\,4\,\text{Ɵ}_2H_5$ stimmen. Die Dampfdichte wurde = 5,13 gefunden; sie berechnet sich zu 4,99.

Das erhaltene Product ist somit Siliciumäthyl, welches sich von dem Chlorsilicium durch das Eintreten von 4 At. Aethyl an die Stelle von 4 At. Chlor ableitet und Frankland's Distannäthyl entspricht, wenn man die Formel des letzteren $Sn\,4\,\text{Ɵ}_2H_5$ schreibt.

Wir sind in Wurtz' Laboratorium damit beschäftigt, diese Substanz und die Einwirkung, bei welcher sie sich bildet, genauer zu untersuchen, und wir setzen unsere Untersuchungen über die siliciumhaltigen ätherartigen Verbindungen fort, mit besonderer Beachtung derjenigen, welche mehr Silicium enthalten als der Kieselsäureäther.

Ueber einige Rubidiumverbindungen;

von Dr. *Th. Reifsig.*

Chlorsaures Rubidiumoxyd, RbO, ClO_5. — Das Salz wurde durch Doppelzersetzung des schwefelsauren Rubidiumoxyds mit chlorsaurem Baryt erhalten. Das Rubidiumsalz war auf die gewöhnliche Weise aus dem kohlensauren Rubidiumoxyd dargestellt, der chlorsaure Baryt durch zehnmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Beide Salze wurden in äquivalenten Gewichtsmengen abgewogen, in siedendem Wasser gelöst, vermischt und die vom schwefelsauren Baryt befreite Lösung durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht.

Leider konnte die Form der Krystalle nicht bestimmt werden, da trotz aller Sorgfalt nur ganz kleine, nicht mefsbare, weifse Individuen von prismatischem Habitus erhalten wurden.

Das Salz selbst ist luftbeständig und hat einen unangenehmen, salzig kühlenden, dem des chlorsauren Kali's ähnlichen Geschmack.

Bei	4,7°	C.	lösen	100	Thl.	Wasser	2,8	Thl. Salz.
„	13,0°	„	„	„	„	„	3,9	„ „
„	18,2°	„	„	„	„	„	4,9	„ „
„	19,0°	„	„	„	„	„	5,1	„ „

Bei der Analyse wurde das bei 100° C. getrocknete Salz in einer kleinen, unten zugeschmolzenen, schwer schmelzbaren Glasröhre so lange erhitzt, bis keine Gasentwickelung mehr bemerkbar war. Dann wurde das in der Glasröhre zurückgebliebene Chlorrubidium in Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Chlor als Chlorsilber, das Rubidium als schwefelsaures Rubidiumoxyd bestimmt.

0,6814 Grm. gaben 0,1933 Verlust durch Glühen, 0,5761 Chlorsilber und 0,5372 schwefelsaures Rubidiumoxyd.

Daraus folgt die Formel RbO, ClO_5, welche entspricht:

	Berechnet	Gefunden
RbO	50,34	50,46
O_6	28,65	28,60
Cl	21,01	20,91
	100,00	99,97.

Jodrubidium, RbJ. — Es wurde durch Zersetzung des kohlensauren Rubidiumoxyds mit reiner Jodwasserstoffsäure erhalten. Aus der schwach alkalischen Flüssigkeit krystallisirte dasselbe in schönen glänzenden Würfeln, welche untergeordnet auftretende Octaëderflächen zeigten. Die Spaltung war nach den Würfelflächen. Das Jodrubidium ist luftbeständig und sein Geschmack scharf salzig.

Beim Auflösen desselben in Wasser tritt Temperaturerniedrigung ein.

Bei 6,9° C. lösen 100 Thl. Wasser 137,5 Thl. Salz.
„ 17,4° „ „ „ „ „ 152,0 „ „

0,7108 Grm. Salz gaben 0,7820 Jodsilber.

Hieraus folgt die Formel RbJ, welche entspricht:

	Berechnet	Gefunden
J	59,81	59,47
Rb	40,19	40,53
	100,00	100,00.

Bromrubidium, RbBr. — Durch Zersetzung des kohlensauren Rubidiumoxyds mit reiner Bromwasserstoffsäure dargestellt. Die Krystallform dieser Verbindung ist regulär. Ausgebildete, glänzende Würfel mit untergeordneten Octaëderflächen. Die Spaltung ist nach den Würfelflächen. Das Bromrubidium ist luftbeständig, sein Geschmack scharf salzig. Beim Auflösen desselben in Wasser tritt Temperaturerniedrigung ein.

Bei 5° C. lösen 100 Thl. Wasser 98,0 Thl. Salz.
„ 16° „ „ „ „ „ 104,8 „ „

0,6693 Grm. gaben 0,7551 Bromsilber.

Daraus folgt die Formel RbBr, welche entspricht :

	Berechnet	Gefunden
Br	48,36	48,14
Rb	51,64	51,86
	100,00	100,00.

Cyanrubidium. — Zur Reindarstellung dieser Verbindung ward Blausäure bis zur Sättigung in absoluten Alkohol geleitet und die Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von ätzendem Rubidium in Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit hatten sich in der Kälte deutlich erkennbare kleine Würfel an den Glaswänden des Gefäfses abgesetzt. Da aber sehr rasch eine Zersetzung in der Lösung eintrat, indem sich dieselbe dunkel färbte, so konnte auf diese Weise das Salz nicht rein dargestellt werden.

Auch der Versuch, eine Lösung von kohlensaurem Rubidiumoxyd durch concentrirte Blausäure zu neutralisiren, die so erhaltene Flüssigkeit zu concentriren und durch Erkaltenlassen das Salz zu gewinnen, führte gleichfalls nicht zum Ziel, weil auch hier eine Zersetzung der Lösung eintrat.

Borsaures Rubidiumoxyd, RbO, $2\,BoO_3 + 6\,HO$. — Zur Darstellung dieser Verbindung wurden siedend heifse Lösungen von 2 Aequivalenten Borsäure und 1 Aequivalent kohlensaurem Rubidiumoxyd mit einander vermischt. Aus dieser Lösung setzten sich durch Abkühlung bis auf 6° C. kleine glänzende Krystalle ab, die dem rhombischen System angehören. Sie erscheinen durch die Verkürzung des Prismas nach der Hauptaxe tafelförmig.

Figur 2 auf Tafel I zeigt die Gestalt derselben.

Die Combinationen sind folgende :

$$\infty P, \quad 0P, \quad \infty \breve{P} \infty$$
$$(p) \quad (c) \quad (a)$$

Es ist :

p : p an a	=	98° (approx.)
p : p an b	=	82° 23′
p : a	=	131° 4′.

Da weitere Combinationen nicht beobachtet wurden, so läfst sich das vollständige Axenverhältnifs der Grundform nicht feststellen.

Das Salz selbst ist luftbeständig, in heifsem Wasser löslicher als in kaltem, und hat einen laugenhaften Geschmack.

Die Analyse ward folgendermafsen ausgeführt : Das lufttrockene borsaure Rubidiumoxyd ward in einem Platintiegel erst schwach, dann stärker, schliefslich einen Augenblick bis zur Rothgluth erhitzt und aus dem Gewichtsverlust der Wassergehalt bestimmt. Hierauf wurde der im Tiegel zurückgebliebenen wasserfreien Verbindung reine concentrirte Fluorwasserstoffsäure und wenig concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, der Inhalt des Tiegels im Wasserbad zur Trockne gebracht, dieses Verfahren nochmals wiederholt und schliefslich das im Tiegel Zurückgebliebene durch heftiges Glühen in neutrales schwefelsaures Rubidiumoxyd verwandelt.

Da jetzt der Gehalt an Wasser und Rubidiumoxyd bestimmt ist, so ergiebt sich der an Borsäure durch den Verlust.

0,4518 Grm. gaben 0,1097 Grm. Wasser und 0,2767 Grm. schwefelsaures Rubidiumoxyd.

Diefs entspricht der Formel : RbO, 2 BoO_3 + 6HO. Die gefundenen und berechneten Zahlenwerthe sind :

	Berechnet	Gefunden
RbO	43,01	42,88
2 BoO_3	32,13	32,84
6 HO	24,86	24,28
	100,00	100,00.

Um zu erfahren, ob ein diesem Rubidiumsalz analoges Kalisalz erhalten werden könne, verfuhr man auf ganz die-

selbe Weise. Auch hier krystallisirte bei 6° C. ein Salz aus, dessen Krystallform sich als rhombisch ergab. Es krystallisirt in harten, durchsichtigen, stark glasglänzenden, säulenförmigen Krystallen, die gewöhnlich in der Richtung der Hauptaxe etwas verlängert sind und, wie Figur 3 auf Tafel I zeigt, folgende Flächen zeigen :

$$\infty P, \quad \infty \breve{P} \infty, \quad \breve{P} \infty, \quad \bar{P} \infty$$
$$(p) \quad (a) \quad (q) \quad (r)$$

Folgende Winkel wurden beobachtet :

p : p an b	124° 17′
p : a	117° 54′
q : a	132° 38′
q : q an c	94° 45′
r : r an c	60° 16′
r : r an b	119° 47′.

Daraus ergiebt sich für die Grundform das Verhältnifs der Brachydiagonale und Makrodiagonale zur Hauptaxe :

$$a : b : c = 0{,}5315 : 1 : 0{,}9206.$$

Das Salz ist luftbeständig und hat keinen vom Rubidiumsalz wesentlich verschiedenen Geschmack.

Die Analyse ward wie beim borsauren Rubidiumoxyd ausgeführt.

0,6876 Grm. Salz gaben 0,1632 Wasser.

0,7034 Grm. Salz gaben 0,3033 schwefelsaures Kali.

Diefs entspricht der Formel : $KO, 3\,BoO_3 + 5\,HO$. Die gefundenen und berechneten Zahlenwerthe sind :

	Berechnet	Gefunden
KO	23,97	23,34
$3\,BoO_3$	53,61	52,93
5 HO	22,87	23,73
	100,00	100,00.

Heidelberg, im März 1863.

Ueber die Darstellung des Ozons durch Electrolyse und die Natur desselben;

von *J. L. Soret* *).

In einer von mir vor mehreren Jahren gemachten Mittheilung **) habe ich angegeben, dafs man bei der electrochemischen Zersetzung des Wassers viel mehr Ozon erhält, wenn man bei sehr niedriger Temperatur operirt; ich gab damals auch die relativen Mengen des Ozons an, welche ich mittelst eines ähnlichen Verfahrens bestimmt hatte, wie das für chlorometrische Versuche übliche ist.

Ich habe neuerdings wiederum Versuche über diesen Gegenstand ausgeführt, bei denen ich das viel genauere Verfahren Bunsen's in Anwendung brachte, nach welchem oxydirende Substanzen mittelst einer sehr verdünnten Lösung von schwefliger Säure und titrirter Jodlösung bestimmt werden. Das Gas, welches eine gewisse Menge Ozon enthielt um deren Bestimmung es sich handelte, wurde mittelst einer Lösung von Jodkalium behandelt und das hierbei frei gewordene Jod uach Bunsen's Verfahren bestimmt.

Es ist mir gelungen, durch die Electrolyse verdünnter Schwefelsäure (1 Volum concentrirte Säure auf 5 Volume Wasser) viel gröfsere Gehalte an Ozon zu erhalten, als bei meinen ersten Versuchen. Die Bedingungen, welchen durch die Zersetzungsapparate genügt wurde und die mir für die Bildung des Ozons die günstigsten zu sein schienen, sind folgende.

---

*) Compt. rend. LVI, 390.

**) Compt. rend. (1854) XXXVIII, 445.

Die an jedem Pol entwickelten Gase waren von einander getrennt; zu diesem Zweck war die negative Electrode mit einer Scheidewand von porösem Irdenzeug umgeben, über welche eine kleine, in eine Röhre endende Glasglocke gestellt war, durch welche das Wasserstoffgas entwich. — Die Electroden bestanden aus sehr feinen Drähten aus Platin, das mit Iridium legirt war. — Das Gefäfs, in welchem die Zersetzung vor sich ging, hatte ein ziemlich beträchtliches Volum. In diesem Falle, und namentlich wenn die Electrolyse in den unteren Schichten der Flüssigkeit vor sich geht, ist die auf dem Durchgang des Stromes beruhende Erwärmung nur sehr schwach und die Temperatur übersteigt die der Umgebung nur um eine kleine Anzahl Grade.

Unter diesen Umständen erhielt ich, bei Anwendung einer Bunsen'schen Batterie von 10 bis 12 Elementen und indem ich den Apparat nur in Wasser auf 5 bis 6^0 erkaltete, schon ein Verhältnifs von fast 1 Th. Ozon auf 100 Th. entwickelten Sauerstoffs (unter Annahme, dafs Einem Aeq. Jod, welches in der Jodkaliumlösung frei gemacht wird, Ein Aeq. Ozon, als allotropische Modification des Sauerstoffs betrachtet, entspricht).

Als ich den Apparat mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgab und das Gas unmittelbar in die Jodkaliumlösung treten liefs, erhielt ich mehr als 2 pC. Ozon. Wurde das mit Ozon beladene Sauerstoffgas in einem Kolben über destillirtem Wasser aufgefangen, so verminderte sich dieser Gehalt etwas, und das durch das Gas verdrängte Wasser enthielt eine sehr bemerkbare Quantität Ozon in Lösung.

Diese Zahlen sind viel gröfser als die, meines Wissens, von den Forschern, welche das electrolytisch gebildete Ozon quantitativ bestimmt haben, gefundenen.

Es scheint dieses Gas ohne Veränderung mittelst Schwefelsäure getrocknet werden zu können. In Berührung mit Jodkalium giebt es weifse, sehr beständige Nebel.

Die Möglichkeit, auf diese Art leicht eine erhebliche Menge Ozon darzustellen, mufs einige noch unentschiedene Fragen lösen lassen. Die Chemiker sind namentlich über die Natur dieses Körpers nicht einig, für den Fall mindestens, wenn derselbe auf electrolytischem Wege hervorgebracht war : einige betrachten ihn als einen allotropischen Zustand des Sauerstoffs, andere als eine höhere, der Formel HO_3 entsprechende Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs. Diese letztere Ansicht gründet sich namentlich auf eine Arbeit Baumert's *), dessen Untersuchungen mit vieler Sorgfalt ausgeführt zu sein scheinen. Der am Meisten für diese Ansicht sprechende Versuch des genannten Forschers ist derjenige, welchen er folgendermafsen beschreibt. An der inneren Wandung einer langen und engen Glasröhre läfst man einen schwachen Anflug von wasserfreier Phosphorsäure sich anlegen. Wenn man in diese Röhre electrolytisch mit Ozon beladenen und vorher gut getrockneten Sanerstoff treten läfst, so beobachtet man keine Veränderung der Phosphorsäure; aber wenn man diese Röhre an einem Punkt erhitzt, so dafs das Ozon zerstört wird, so sieht man die Phosphorsäure jenseits der Flamme zerfliefsen, während sie diesseits unverändert bleibt. Baumert schreibt dieses Zerfliefsen der Lösung in Wasser zu, welches letztere ein Product der Zersetzung des Ozons wäre. Marignac **) hat gegen diese

---

*) Pogg. Ann. (1853) LXXXIX, 38 (im Ausz. diese Annalen LXXXVIII, 221 ; *d. R.*).

**) Archives des sciences physiques et naturelles (1853) XXIV, 384.

Anschauungsweise den Einwurf erhoben, dafs es nicht genügend erwiesen ist, dafs nicht dem electrolytisch dargestellten Sauerstoff eine kleine Menge Wasserstoff beigemischt sein könne, welcher vermöge der Diffusion durch die poröse irdene Scheidewand gegangen sei, welche die Electroden von einander trennte; die Bildung von Wasser bei dem Erhitzen fände so ihre Erklärung.

Ich habe diese Frage in folgender Weise zu entscheiden gesucht. Es ist leicht, electrolytisch dargestellten und mit Ozon beladenen Sauersoff sich entwickeln zu lassen, ohne dafs sich gleichzeitig Wasserstoff entwickelt. Es genügt dazu, ein mit angesäuertem Wasser gefülltes Gefäfs zu nehmen, in welches man die positive Electrode direct eintaucht; in dieses Gefäfs stellt man eine mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer gefüllte poröse Zelle und bringt in diese eine Kupferplatte als negative Electrode. Ich habe den Sauerstoff, welcher sich unter solchen Umständen entwickelte, durch lange, concentrirte Schwefelsäure enthaltende Röhren gehen lassen; er kam so vollkommen getrocknet in einem kleinen Gefäfse an, aus welchem man ihn nach Belieben in eine Jodkaliumlösung zur Bestimmung seines Ozongehaltes oder in eine innen mit wasserfreier Phosphorsäure bekleidete Röhre leiten konnte, um den Fundamentalversuch Baumert's zu widerlegen. Indem ich so verfuhr, konnte ich nicht die geringste Veränderung an dem Anflug von wasserfreier Phosphorsäure wahrnehmen, und doch war die, durch eine Analyse am Anfang und durch eine am Ende des Versuches ermittelte, Menge des Ozons sehr beträchtlich; bei einem unter den angestellten Versuchen hätte man, alle Zahlen möglichst niedrig angenommen, mehr als 18 Milligrm. Wasser erhalten müssen, wenn dem Ozon die Formel HO_3 zukäme. Ersetzte man den Apparat mit schwefelsaurem Kupfer durch

ein Voltameter, in welchem die Gase so gut als möglich mittelst einer porösen Scheidewand von einander getrennt waren, so sah man im Gegentheil nach wenig Augenblicken das Zerfliefsen der Phosphorsäure eintreten.

Ich habe diesen Versuch in der Art controlirt, dafs ich die Röhre mit Phosphorsäure durch eine einfache Glasröhre ersetzte, welche an einem Punkte mittelst einer Gaslampe zur Zerstörung des Ozons erhitzt wurde. An diese Röhre war eine U förmige Röhre angebracht, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthielt und vorher gewogen war. Ich habe an diesem letzteren Apparat, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, keine Aenderung des Gewichtes constatiren können, obgleich die Analyse des Gases am Anfang und am Ende des Versuches ergab, dafs, wenn Baumert's Ansicht richtig wäre, man, je nach den Umständen der einzelnen Versuche, 15 bis 20 Milligrm. Wasser aufgesammelt haben müfste.

Diese Resultate scheinen mir nachzuweisen, dafs der von Marignac gegen diese Ansicht erhobene Einwurf gegründet war, und zu beweisen, dafs das electrolytisch dargestellte Ozon kein Oxyd des Wasserstoffs ist.

Ich habe noch Prof. Bunsen meinen Dank auszusprechen, welcher mir diese Versuche in seinem Laboratorium anzustellen erlaubte und mich mit seinem Rath unterstützte.

Ueber die Darstellung des Salpetersäureäthers, die Scheidung der drei Aethylamine und über die Aethyl- und Diäthyloxaminsäure;

von *W. Heintz.*

Versuche, bei welchen ich reinen Aethylamins bedurfte, veranlafsten mich, die Methode von Lea *), die drei Amine des Aethyls aus dem Salpetersäureäther darzustellen, sowie die Scheidungsmethode dieser drei Körper mittelst des Oxalsäureäthers, welche A. W. Hofmann **) angegeben hat, zu prüfen. Bei diesen Versuchen habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche ich in dem Folgenden der Oeffentlichkeit übergebe.

Die Darstellungsweise des Salpetersäureäthers, welche Millon ***) angegeben, und welche Lea †) durch den Vorschlag verbessert hat, eine reichlichere Menge Harnstoff zur Verhinderung der Bildung des Aethers der salpetrigen Säure anzuwenden, ist noch weiterer Verbesserung fähig. Millon schreibt vor, ein Volum von salpetriger Säure freier Salpetersäure vom spec. Gew. 1,401 mit zwei Volumen Alkohol von 35° Baumé zu mischen und nach Zusatz von Harnstoff der Destillation zu unterwerfen. Jene Mengen stehen in dem Gewichtsverhältnifs von ungefähr 14 Gewichtstheilen der Säure auf 17 Gewichtstheile Alkohol. Zwar sagt Millon, jenes Verhältnifs sei beinahe das gleicher Gewichtsmengen,

---

*) Sillim. Americ. Journ. [2] XXX, 401.

**) Philos. Magazine [4] XXII, 477 *.

***) Journ. f. pract. Chem. XXX, 370 *.

†) Sillim. Americ. Journ. [2] XXXII, 177.

weshalb in den Lehrbüchern angegeben wird, man solle eben gleiche Gewichtsmengen beider anwenden; allein bei diesem Verhältnifs erhält man anfangs immer noch viel Alkohol, und erst nachdem einige Zeit destillirt worden ist, scheidet sich das Destillat in zwei Schichten. Die Gegenwart von viel Alkohol im Destillat hat aber bei Abscheidung des Aethers durch Wasser nothwendiger Weise Verlust zur Folge.

Ich habe das Verhältnifs von 6 Gewichtstheilen Alkohol und 8 Gewichtstheilen Salpetersäure als das vorzüglichste und die gröfste Ausbeute gebende erkannt. Ich wendete freilich einen stärkeren Alkohol an, als Millon, nämlich käuflichen absoluten, der circa 94 pC. absoluten Alkohol enthielt. Das von mir angewendete Gemisch enthielt also weniger Wasser als das von Millon vorgeschlagene, aber auch gleichzeitig im Verhältnifs zur vorhandenen Salpetersäure weniger Alkohol.

Um die regelrechte Zersetzung des Alkohols zu erzielen, sind zwei Vorsichtsmafsregeln erforderlich. Man mufs die anzuwendende Salpetersäure mit etwas Harnstoff erhitzen. (Man kann dazu den noch nicht ganz reinen, braun gefärbten, aus Harn dargestellten salpetersauren Harnstoff benutzen, welcher bei der Gelegenheit zugleich gereinigt wird.) Diefs hat den Zweck, darin enthaltene Spuren von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu zersetzen. Die wieder erkaltete Säure wird dann mit dem Alkohol gemischt und die Mischung nach Zusatz von salpetersaurem Harnstoff der Destillation unterworfen. Man darf die Mischung nicht längere Zeit sich selbst überlassen. Geschieht diefs, so entwickeln sich beim Erhitzen Massen von salpetriger Säure und man erhält keinen Salpetersäureäther. Zweimal war ich durch zufällige Umstände genöthigt, die dargestellte Mischung bis zum folgenden Tag stehen zu lassen, und beide Male fand

die anomale Zersetzung statt, während diefs niemals eintrat, so oft ich die Destillation sofort ausführte.

Die beste Vorschrift zur Darstellung des Salpetersäureäthers ist hiernach folgende: Man mischt 80 Grm. von Salzsäure freier Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,4, welche vorher mit einer kleinen Menge aus Harn bereiteten salpetersauren Harnstoffs erhitzt worden und wieder erkaltet ist, zu 60 Grm. Alkohol vom spec. Gew. 0,81, fügt dann 15 Grm. des salpetersauren Harnstoffs hinzu und destillirt die Mischung sofort so weit ab, dafs etwa der achte Theil des Gemisches in der Retorte zurückbleibt.

Zur Reinigung des Aethers wendete ich die von Millon benutzte Methode an, erfuhr aber einmal zu meinem Schaden, dafs man den reinen Aether nicht im Sandbade bis zur Trockne abdestilliren darf, weil dann der letzte Rest Dampf in der Retorte unter Explosion zersetzt wird, wobei dann natürlich das schon überdestillirte Quantum des Aethers mit verloren geht. Ich wurde dazu verführt zu glauben, dafs hierbei keine Zersetzung eintreten könne, weil Millon sagt, dafs bei dem Versuch die Dampfdichte zu bestimmen in dem Augenblick erst der Ballon zerschmettert wurde, wo das ausgezogene Glasrohr in der Flamme des Löthrohrs schmolz. Am Besten ist es ohne Zweifel, die Destillation des Aethers im Wasserbade auszuführen.

Ein Versuch, den so gewonnenen Salpetersäureäther bei gewöhnlicher Temperatur durch eine concentrirte alkoholische Ammoniaklösung zu zersetzen, gelang nicht. Selbst nach einer zehnwöchentlichen Einwirkung wurde ein Gemisch von einem Volum des Aethers und vier Volumen Alkohol, welches mit Ammoniak gesättigt worden war, durch Wasser noch sehr stark getrübt. Dagegen ist die Zersetzung des Aethers in einer Mischung von einem Volum des Aethers und drei Volumen alkoholischer Ammoniaklösung in 12 Stunden vol-

lendet, wenn dieses Gemisch in zugeschmolzenen Röhren eingeschlossen im Wasserbade erhitzt wird. Es ist dann gelb gefärbt und mischt sich mit Wasser ohne Trübung. In der Hitze hat sich aus der Lösung nichts ausgeschieden, beim Erkalten aber sondert sich ein Salz in farblosen nadelförmigen prismatischen Krystallen aus.

Destillirt man die Flüssigkeit ab, so enthält das Destillat nicht nur Ammoniak, sondern auch, freilich nur eine geringe Menge der Aethylbasen. Die Hauptmasse derselben findet sich neben salpetersaurem Ammoniak als salpetersaures Salz im Destillationsrückstande.

Zur Abscheidung des Ammoniaks wird die Mischung der salpetersauren Salze mit überschüssiger Natronlauge destillirt und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die nach dem Eindampfen erhaltenen Chlorverbindungen werden mit Alkohol ausgezogen, wobei der gröfste Theil des Salmiaks zurückbleibt, die Lösung nochmals bis zur Entfernung des Wassers verdunstet und nun mit absolutem Alkohol extrahirt.

Aus der Alkohollösung wird nach Entfernung des Alkohols das Gemisch der drei Amine durch Natronlauge ausgetrieben und die sich in der Hitze entwickelnden Dämpfe in einem geschmolzenes Natronhydrat enthaltenden Kolben durch eine Kältemischung verdichtet. Nach längerer Einwirkung des Natronhydrats wird die Destillation und zwar nun im Wasserbade in gleicher Weise wiederholt, um nach nochmaliger Destillation über Natronlauge der Entfernung alles Wassers sicher zu sein.

Von diesem Gemisch der Aethylbasen tropfte ich, um sicher einen Ueberschufs von Oxalsäureäther anzuwenden, 39 Grm. allmälig in 70 Grm. des letzteren. Dabei bildeten sich weifse Krystalle von Diäthyloxamid. Um die Zersetzung zu vollenden, wurde die Mischung einige Zeit so erhitzt, dafs

die gebildeten Dämpfe wieder verdichtet in das Destillationsgefäfs zurückflossen. Dann ward das Triäthylamin im Wasserbade abdestillirt, wobei eine bedeutende Menge dieses Körpers resultirte. Der Rückstand ward dann mit Wasser gemischt und gekocht, wobei sich alles auflöste. Diäthyloxaminsäureäther war also nicht vorhanden. Beim Erkalten der kochenden Lösung setzte sich das Diäthyloxamid in kleinen und dünnen prismatischen Krystallen ab. Durch Verdunsten der Lösung konnte noch eine kleine Menge dieses Körpers gewonnen werden.

Nach dem Erfolge dieses Versuchs sollte man glauben, dafs bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Salpetersäureäther nur Aethylamin und Triäthylamin entstanden wäre. Diefs ist aber nicht der Fall. In der Mutterlauge, aus der das Diäthyloxamid herauskrystallisirt war, fand sich vielmehr nicht nur Aethyloxaminsäure, sondern auch Diäthyloxaminsäure, wie ich weiterhin zeigen werde.

Hieraus folgt, dafs die Hofmann'sche Scheidungsmethode keine vollkommene ist. Das Triäthylamin erhält man allerdings rein, aber ein Theil des Aethylamins und Diäthylamins geht verloren, indem diese Körper bei Anwendung derselben nicht nur in Diäthyloxamin und Diäthyloxaminsäureäther, sondern auch in Aethyl- und Diäthyloxaminsäure übergeführt werden.

Man kann auch nicht einwenden, die Methode möchte dann vollkommen sein, wenn man statt, wie ich es gethan habe, die Aethylbasen in den Oxalsäureäther zu giefsen, diesen in erstere tropft. Als ich nämlich den Versuch mit demselben Basengemisch in dieser Weise ausführte, hatte sich zwar allerdings ein Tropfen des Aethers der Aethyloxaminsäure gebildet, aber in der Mutterlauge von dem Diäthyloxamid war eine verhältnifsmäfsig grofse Menge Diäthyloxaminsäure und Aethyloxaminsäure vorhanden.

Was endlich die Anwendung dieser Scheidungsmethode zur Erkennung der drei Aethylbasen in einem Gemisch derselben anlangt, so folgt, dafs zwar das Triäthylamin mit Sicherheit selbst in kleiner Menge dadurch aufzufinden ist, dafs aber kleine Mengen von Aethylamin und namentlich von Diäthylamin leicht übersehen werden können.

Die Aethyl- und Diäthyloxaminsäure, welche sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Diäthyloxamids finden, können daraus leicht abgeschieden werden. Die verschiedene Löslichkeit ihrer Kalksalze giebt dazu ein einfaches Mittel an die Hand.

Die Lösung wird mit Aetzkalk gesättigt und der gefällte oxalsaure Kalk mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit setzt sich der äthyloxaminsaure Kalk, welcher schwer auflöslich ist, in farblosen, glänzenden, prismatischen Krystallen* ab, während der diäthyloxaminsaure Kalk aufgelöst bleibt. Durch Verdunstung und Erkaltenlassen der restirenden Lösung kann man noch eine kleine Menge des äthyloxaminsauren Kalks sammeln. Die Krystalle sind noch nicht ganz frei von Diäthyloxamid. Diefs kann leicht durch Sublimation oder durch Extraction mit Alkohol entfernt werden. Krystallisirt man das Salz dann noch einmal um, so ist es vollkommen rein.

Der äthyloxaminsaure Kalk bildet farblose prismatische Krystalle von der Länge einiger Linien, aber von nur geringer Dicke. Ungeachtet sie starken Glanz besitzen, so sind die Winkel doch nicht mefsbar; die Spiegelung der Flächen ist nicht vollkommen genug. Der Querschnitt der Prismen scheint ein gleichseitiges Sechseck zu sein. Ueber die Endflächen kann ich gar nichts angeben, theils weil sie zu klein sind, theils weil sie das Licht zu schwach reflectiren, um untersucht werden zu können. Die Krystalle haften sehr sowohl an einander, als auch an einem Glasstabe, mit welchem

man in den Krystallen rührt. In Wasser lösen sie sich selbst im Kochen nicht ganz leicht auf, in der Kälte sind sie aber sehr schwer löslich. 100 Theile kalten Wassers lösen bei 17,5° C. 3,17 Theile des krystallisirten Salzes. Alkohol löst es im Kochen kaum spurweise. In der filtrirten Lösung giebt Oxalsäure und Ammoniak nur eine sehr schwache Trübung. In Aether ist es gar nicht löslich.

Bei 100 bis 110° C. verlieren die Krystalle nur langsam ihr Krystallwasser und selbst bei 120 bis 130° C. entweicht es nicht schnell. Sie können aber selbst bis 160° C. ohne Zersetzung erhitzt werden. Bei noch höherer Temperatur schmelzen sie unter Bräunung und Blasenwerfen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,4054 Grm. verloren bei 150° C. 0,0461 Grm. Wasser und hinterließen geglüht 0,0738 Grm. Kalk.

II. 0,5022 Grm. gaben 0,0578 Grm. Wasser.

III. 0,2343 Grm. der wasserfreien Substanz lieferten 0,1663 Grm. Platin.

IV. Aus 0,3992 Grm. derselben wurden 0,4518 Grm. Kohlensäure und 0,1638 Grm. Wasser erhalten. Im Schiffchen blieben 0,0004 Grm. Kohle, 0,1412 Grm. kohlensaure Kalkerde und 0,0038 Grm. Kalkerde.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	III. u. IV.	berechnet	
Kohlenstoff	—	35,11	35,29	4 Ɵ
Wasserstoff	—	4,56	4,41	6 H
Calcium	14,67	14,84	14,71	1 Ca
Stickstoff	—	10,09	10,29	1 N
Sauerstoff	—	35,40	35,29	3 Θ
		100,00	100,00.	

Die wasserfreie Substanz ist also gemäfs der Formel $N(Ɵ^2Θ^2, Ɵ^2H^5, \left.\begin{matrix}H)\\Ca\end{matrix}\right\}Θ$ zusammengesetzt, die Krystalle aber enthalten noch ein Molecül Wasser. Gefunden sind 11,37 und 11,51 pC. Wasser. Die Rechnung nach der Formel $N(Ɵ^2Θ^2, Ɵ^2H^5, \left.\begin{matrix}H)\\Ca\end{matrix}\right\}Θ + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ$ erfordert 11,69 pC.

Die Aethyloxaminsäure, deren Existenz von Wurtz *) zwar schon dargethan worden, welche aber noch nicht näher untersucht ist, aus diesem Salze darzustellen, gelingt sehr leicht. Man braucht es nur in kochendem Wasser zu lösen und die Lösung mit etwas weniger Oxalsäure zu versetzen, als zur vollständigen Bindung der Kalkerde erforderlich ist. Man dampft dann die filtrirte Flüssigkeit bei möglichst niederer Temperatur zuletzt in einer mit Papier bedeckten Schale ein. Schon bei einer Temperatur, die den Kochpunkt des Wassers nicht erreicht, sublimirt die Säure, und geschieht die Erhitzung im Wasserbade, so setzt sie sich in Form von langen nadelförmigen Krystallen, oft aber auch als eine aus sehr feinen, äufserst biegsamen Nädelchen bestehende wollige Masse an das bedeckende Papier an. Auf diese Weise erhält man die Säure leicht rein.

Diefs gelingt aber auch noch auf eine andere Weise. Man kann sie nämlich durch Aether, worin sie sich leicht löst, von dem noch vorhandenen Kalksalz trennen, das darin unlöslich ist. Durch freiwillige Verdunstung des Aethers erhält man sie dann rein und im krystallinischen Zustande.

Die Aethyloxaminsäure ist farblos und bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos. Erhitzt man sie, so bilden sich Dämpfe von nur schwachem, wenig characteristischem Geruch. Sie löst sich im Wasser leicht auf, ebenso in Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer, demgemäfs ist auch ihr Geschmack stark, aber nicht unangenehm sauer. Dampft man dieselbe im Wasserbade zur Trockne ein, so bleibt auf dem Boden der Schale eine weifse, seidenartig glänzende, feste Masse zurück, aus der sich bei 100° C. und

) Ann. de chim. et de phys. [3] XXX, 443; Journ. f. pract. Chem. LII, 234.

selbst auch schon darunter langsam Dämpfe erheben, die sich zu dem schon erwähnten Sublimat verdichten. Diese sublimirten Krystalle der Aethyloxaminsäure sind äufserst dünn und biegsam und bilden, wenn sie mehr ausgebildet sind, sehr lange flache Nadeln, die der sublimirten Benzoësäure sehr ähnlich sind. Aus der concentrirten warmen wässerigen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten in äufserst zarten, nur mikroscopischen, farblosen, langgestreckten Blättchen aus. Läfst man sie aber freiwillig verdunsten, so entstehen stufenförmig über einander gelagerte, seidenglänzende, blätterige Krystalle, die aus sechsseitigen Tafeln bestehen, welche zwei Winkel von ungefähr 108° und vier von 126° haben. Die Krystalle sind parallel derjenigen Kante stark gestreift, an der die vier gleichen Winkel liegen und danach auch mehr ausgedehnt.

Fast genau bei 120° C. schmilzt die Säure zu einer farblosen Flüssigkeit. Versetzt man ihre wässerige Lösung mit concentrirter Kalilauge, so entwickeln sich schon in der Kälte alkalische Dämpfe und die Lösung enthält nun Oxalsäure. Durch Kochen mit Salzsäure wird sie zwar in ähnlicher Weise zersetzt, allein selbst nach langem Erhitzen ist die Zersetzung nicht vollendet. Kocht man die saure Lösung nur etwa fünf Minuten lang, so entsteht nach Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium nur eine sehr schwache Trübung. Mit Ammoniakflüssigkeit kann die Aethyloxaminsäure gekocht werden, ohne dafs eine wirkliche Zersetzung eintritt.

Die Analyse der Aethyloxaminsäure gab folgendes Resultat :

I. 0,2085 Grm. der geschmolzenen Substanz lieferten 0,3143 Grm. Kohlensäure und 0,1158 Grm. Wasser.

II. 0,2485 Grm. gaben 0,2034 Grm. Platin.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	41,11	41,03	4 Ɵ
Wasserstoff	6,17	5,98	7 H
Stickstoff	11,63	11,96	1 N
Sauerstoff	41,09	41,03	3 Θ
	100,00	100,00.	

Hieraus ergiebt sich also die Formel der Aethyloxaminsäure $N(Ɵ^2Θ^2, C^2H^5, H \atop H)Θ$.

Wird die Lösung, aus welcher der äthyloxaminsaure Kalk herauskrystallisirt ist, weiter verdunstet, so scheidet sich ein anderes Kalksalz in kleinen farblosen warzigen Krystalldrusen aus, welches aus kochendem Alkohol, in dem es löslich ist, umkrystallisirt werden kann.

Es enthält Krystallwasser, welches es bei 100 bis 110^0 leicht vollständig abgiebt. Bei 150 bis 160^0 C. sintert es zusammen, ohne sich zu färben; über 160^0 bräunt es sich. Bei der Verkohlung bläht es sich nicht bedeutend auf.

Die Analyse dieses Salzes ergab Folgendes :

I. 0,2437 Grm. verloren in der Wärme 0,0266 Grm. Wasser und hinterliefsen 0,0372 Grm. Kalk.

II. 0,2499 Grm. gaben 0,0257 Grm. Wasser ab.

III. 0,2517 Grm. enthielten 0,0253 Grm. Wasser.

IV. 0,2222 Grm. der wasserfreien Substanz lieferten 0,1338 Grm. Platin.

V. Von 0,2226 Grm. derselben wurden 0,3223 Grm. Kohlensäure und 0,1226 Grm. Wasser erhalten. Im Schiffchen blieben 0,0010 Grm. Kohle, 0,0661 Grm. kohlensaurer Kalk und und 0,0010 Grm. Kalk.

Hieraus folgen folgende Zahlen :

	gefunden		berechnet	
	I.	IV. u. V.		
Kohlenstoff	—	43,50	43,90	6 Ɵ
Wasserstoff	—	6,12	6,10	10 H
Calcium	12,25	12,19	12,19	1 Ca
Stickstoff	—	8,55	8,54	1 N
Sauerstoff	—	29,64	29,27	3 Θ
		100,00	100,00.	

Dem wasserfreien Salz gebührt daher die Formel:

$$N[C^2O^2, (C^2H^5)^2] \atop Ca \Big\} O.$$

Das wasserhaltige enthält noch ein Molecul Wasser, entsprechend 9,90 pC. Gefunden wurden 10,91, 10,28 und 10,05 pC.

Aus diesem Salze läfst sich genau auf dieselbe Weise die Diäthyloxaminsäure gewinnen, wie die Aethyloxaminsäure aus ihrem Kalksalze. Wird die Lösung desselben durch eine nicht ganz zureichende Menge Oxalsäure zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, so bleibt eine Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, bei 100° aber langsam sich verflüchtigt. Im oberen kälteren Theil der Schale, so wie an dem Papier, womit dieselbe bedeckt ist, setzen sich deutliche lange Nadeln der Säure ab. Die Sublimation ist aber weniger lebhaft, als bei der Aethyloxaminsäure. Am Besten ist es daher, die Säure, um sie zu reinigen, in Aether zu lösen und die von dem Unlöslichen abfiltrirte Flüssigkeit der Verdunstung zu überlassen. Es bleibt dann eine syrupartige Flüssigkeit zurück, welche endlich vom Rande her zu einer strahlig-krystallinischen Masse gesteht.

Die so gewonnene vollkommen farblose Säure ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich. Aus letzterer Lösung krystallisirt sie in schönen, grofsen, durchsichtigen farblosen Krystallen, welche schiefe rhombische Säulen von 106° 28′ bilden, deren stumpfe Kante durch eine meist nur sehr schmale Fläche abgestumpft ist, welche nach Rechts einen Winkel von 145°, nach Links von 141° 40′ macht. Auf den rechts liegenden Säulenflächen ist ein Paar von Endigungsflächen unter dem Winkel von 134° 40′ gerade aufgesetzt. Auf den linken Säulenflächen stehen je zwei Flächen ebenfalls gerade, deren untere kleiner ist und mit der Säulenfläche den Winkel von 132° 20′, mit der oberen

gröfseren von 162° 15′ macht. Mitunter sieht man auch Spuren einer Abstumpfung der scharfen Seitenkante, so wie tafelförmige Krystalle, durch gröfsere Ausdehnung der linken Säulenfläche gebildet.

Den Habitus der Krystalle giebt Fig. 4 auf Tafel I wieder. Die daran gemessenen Winkel sind :

S : S′ = 106° 28′
S : A = 141° 40′
S′ : A = 145°
S : L′ = 132° 30′
L′ : L = 162° 15′
S : L = 115°
S′ : D = 134° 40′.

In heifsem Wasser löst sich die Säure in jedem Verhältnifs. Erhitzt man sie, so schmilzt sie schon unter 100° C. Ihr Schmelzpunkt liegt etwas über 80° C. Beim Erkalten der geschmolzenen Masse erstarrt sie sehr schön strahlig-krystallinisch. Sie reagirt stark sauer und schmeckt ebenfalls rein und nicht unangenehm sauer. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie geruchlos. Erhitzt stöfst sie Dämpfe von eigenthümlichem aromatischem Geruch aus. In gelinder Wärme sublimirt die Säure in Form sehr langer, äufserst dünner, aber nicht flacher Nadeln.

Concentrirte Kalilösung entwickelt daraus alkalische Dämpfe. Durch Kochen mit Salzsäure scheint diese Säure schneller zersetzt zu werden, als die Diäthyloxaminsäure. Nach fünf Minuten langem Kochen giebt die Flüssigkeit mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt einen starken Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Dagegen wird sie durch Kochen mit Ammoniak nicht zersetzt.

Die Analyse der geschmolzenen Diäthylaminsäure hat Folgendes ergeben :

I. 0,3946 Grm. lieferten 0,7132 Grm. Kohlensäure und 0,2780 Grm. Wasser.

II. 0,2686 Grm. gaben 0,1848 Grm. Platin.

Demnach besteht diese Substanz aus :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	49,29	49,66	6 C
Wasserstoff	7,82	7,59	11 H
Stickstoff	9,77	9,65	1 N
Sauerstoff	33,12	33,10	3 O
	100,00	100,00.	

Ihre Formel ist $\left.\begin{matrix}N[C^2O^2, (C^2H^5)^2]\\ H\end{matrix}\right\}O$. — Andere Verbindungen der Aethyl- und Diäthyloxaminsäure habe ich wegen Mangel an Material bis jetzt noch nicht dargestellt.

Halle, den 29. April 1863.

Untersuchungen über die Bildung einiger Kohlenwasserstoffe;

von *A. Wurtz* *).

Ich habe vor einiger Zeit **) gezeigt, dafs bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf Jodallyl verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen, unter anderen ein Kohlenwasserstoff C_5H_{10}, welcher den Siedepunkt und die Dampfdichte des Amylens besitzt. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht offenbar,

*) Compt. rend. LVI, 354.

**) Diese Annalen CXXIII, 202. *D. R.*

durch regelmäfsige Synthese, in Folge der Vereinigung des Aethyls des Zinkäthyls mit dem Allyl des Jodallyls :

$$C_2H_5 + C_3H_5 = C_5H_{10}.$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist nicht der einzige, welcher sich bei der erwähnten Reaction bildet; es entstehen dabei, wie ich mich durch die Analyse überzeugt habe, folgende Kohlenwasserstoffe :

$$C_2H_4;\ C_3H_6;\ C_5H_{10};\ C_5H_{12};\ C_6H_{10};\ C_{10}H_{20}.$$

Die beiden ersten sind Aethylen und Propylen; sie wurden in Form ihrer Bromverbindungen analysirt. Sie werden von Gasen begleitet, welche nicht durch Brom absorbirbar sind und wahrscheinlich hauptsächlich aus Aethyl und Aethylwasserstoff bestehen. Das Aethylen und das Propylen resultiren aus der gegenseitigen Einwirkung der Aethyl- und der Allylgruppe :

$$C_2H_5 + C_3H_5 = C_2H_4 + C_3H_6.$$

Der Kohlenwasserstoff C_5H_{12} besitzt den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Amylwasserstoffs. Ich habe ihn isolirt und analysirt.

Der Kohlenwasserstoff C_6H_{10} ist Berthelot's Allyl $\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}$. Er siedet bei 59°. Er ist characterisirt durch die Eigenschaft, mit dem Brom eine feste Verbindung $C_6H_{10}Br_4$ zu bilden.

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ liefs sich in der Art isoliren, dafs die weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffe der fractionirten Destillation unterworfen wurden. Seine Dampfdichte wurde durch den Versuch = 4,80 gefunden; die theoretische Dampfdichte des Diamylens ist = 4,847. Dieser Kohlenwasserstoff ging bei der Destillation gegen 160° über. Er besitzt, wie das Diamylen, die Eigenschaft, sich energisch mit Brom zu verbinden. Er hat sich offenbar durch die

Condensation von 2 Moleculen des Kohlenwasserstoffs C_5H_{10} gebildet.

Aufser diesen Kohlenwasserstoffen läfst die eben in Rede stehende Reaction noch andere Kohlenwasserstoffe entstehen, welche oberhalb 200° sieden und die weniger Wasserstoff enthalten als der Formel C_nH_{2n} entspricht. Die Bildung dieser an Wasserstoff ärmeren Kohlenwasserstoffe erklärt die Entstehung des Kohlenwasserstoffes C_5H_{12}, welcher reicher an Wasserstoff ist als die in der Mitte stehenden Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Aber der hauptsächlichste Gegenstand meiner neuen Untersuchung war die Vergleichung der Eigenschaften des durch Einwirkung des Zinkäthyls auf Jodallyl gebildeten Kohlenwasserstoffs C_5H_{10} mit denen des durch Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol entstehenden Amylens.

1) Dieser Kohlenwasserstoff C_5H_{10} besitzt, wie das Amylen, die Eigenschaft, sich mit Brom zu einer gegen 180° siedenden Verbindung $C_5H_{10}Br_2$ zu vereinigen. Der dem Kohlenwasserstoff C_5H_{10} beigemischte Kohlenwasserstoff C_5H_{12}, welcher sich nicht mit Brom vereinigt, konnte durch Destillation der mit Brom behandelten Flüssigkeit *) abgeschieden werden. Er siedet bei 28°, dem Siedepunkt des Amylwasserstoffs.

2) Die Bromverbindung $C_5H_{10}Br_2$ wurde zu Amylglycol $C_5H_{12}O_2$ umgewandelt, welches analysirt wurde.

3) Eine andere Portion dieser Bromverbindung, welche mit alkoholischer Kalilösung behandelt wurde, spaltete sich zu Bromwasserstoff und gebromtem Amylen C_5H_9Br.

---

*) Bekanntlich enthält das durch Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol dargestellte Amylen immer Amylwasserstoff beigemischt.

4) Der Kohlenwasserstoff C_5H_{10} vereinigt sich mit Jodwasserstoffsäure zu einer Verbindung C_5H_{10}, HJ, welche der Analyse unterworfen wurde *). Wie die Jodwasserstoff-Verbindung des Amylens wirkt auch dieser Körper bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsaures Silber ein, wobei Jodsilber gebildet und der ursprüngliche Kohlenwasserstoff grofsentheils wiederhergestellt wird.

Man sieht, dafs der eben in Rede stehende Kohlenwasserstoff C_5H_{10} alle Eigenschaften des Amylens besitzt. Wie das letztere kann auch er im Entstehungszustande sein Molecul verdoppeln, um den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ zu bilden. Ich glaubte ihn in meiner ersten über diesen Gegenstand veröffentlichten Mittheilung als *Amylen* bezeichnen zu dürfen, und ich glaube jetzt noch, dafs diefs zulässig ist.

Nichts destoweniger scheint mir die Frage, ob dieser Kohlenwasserstoff mit dem Amylen nur isomer sei — eine Frage, welche ich in meiner ersten Mittheilung aufgeworfen habe — durch meine Untersuchung noch nicht definitiv entschieden; denn es können auf so feinen Unterschieden beruhende Isomerien existiren, dafs sie sich durch Versuche von der Art, wie ich sie anstellen konnte, nicht entdecken lassen.

Die Theorie sieht solche Isomerien voraus, und ich habe schon früher hervorgehoben, dafs ein Kohlenwasserstoff $\begin{matrix} C_4H_7 \\ CH_3 \end{matrix}$ mit dem Kohlenwasserstoff $\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$, welcher sich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl bildet, isomer sein könnte.

---

*) Der Siedepunkt dieser Jodwasserstoff-Verbindung lag einige Grade höher als der der Jodwasserstoff-Verbindung des Amylens. Aber er enthielt noch Spuren einer weniger flüchtigen Jodverbindung beigemischt, von welcher er durch Destillation abgeschieden war, und diese konnten den Siedepunkt etwas erhöhen.

Diese Formeln drücken aus, wie sich die Kohlenwasserstoffe, um welche es sich handelt, bilden; und wenn man sie als typische Formeln betrachtet, so wird damit Nichts bezüglich ihrer innersten Constitution vorweg entschieden. Es kann in der That sein, dafs diese beiden Kohlenwasserstoffe identisch sind; denn im Augenblicke der Vereinigung der beiden Gruppen kann eine Molecularbewegung vor sich gehen, welche die Constitution bestimmt und die durch die typische Formel nicht ausgedrückt werden kann. Aber die beiden fraglichen Formeln könnten auch eine weniger regelmäfsige Vertheilung der Wasserstoffatome zu den Kohlenstoffatomen in dem Kohlenwasserstoff C_5H_{10} andeuten. Und diesen Punkt will ich zum Schlusse noch erörtern.

Die einfachste Hypothese, welche man bezüglich der Constitution des Amylens machen kann, beruht auf der Annahme, dafs die Kohlenstoffatome, von den leichteren Wasserstoffatomen wie von Trabanten umgeben, mit je 2 dieser Wasserstoffatome vereinigt sind. Diese Hypothese findet ihren Ausdruck in der Formel

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}.$$

Da es nun für die Sättigung der Affinitäten des Kohlenstoffs nöthig ist, dafs jedes Atom dieses Körpers, welcher vieratomig ist, mit vier Verbindungseinheiten vereinigt sei, so sind, wie man sieht, von den fünf Kohlenstoffatomen nur die drei in der Mitte stehenden vollkommen gesättigt; denn jedes von ihnen ist mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigt und tauscht Eine Verwandtschaftseinheit mit jedem der zwei benachbarten Kohlenstoffatome aus. Aber von den zwei an den Enden befindlichen Kohlenstoffatomen tauscht jedes mit seinem einzigen Nachbar nur Eine Verwandtschaftseinheit aus; diese beiden Kohlenstoffatome sind somit nicht gesättigt, und die Sättigung wird erst dann vollkommen sein, wenn jedes von ihnen eine vierte Verwandt-

schaftseinheit fixirt hat. Diefs ist der Grund, wefshalb die ganze Gruppe, d. h. das Amylen, sich mit zwei Atomen Brom oder Chlor vereinigen kann. Ohne dafs man damit genau die Stellung der Atome ausdrücken will, giebt man durch die vorstehende Formel an, dafs drei Kohlenstoffatome in enger Verbindung unter sich und mit den beiden anderen sind, während diefs für die letzten — die an den Enden stehenden, zwischen welchen man eine gröfsere Distanz oder eine Lücke annehmen kann — nicht der Fall ist.

Aber man begreift auch, dafs die Wasserstoffatome in unregelmäfsiger Weise zwischen die Kohlenstoffatome vertheilt sind. Ohne die Hypothesen, welche man in dieser Beziehung aufstellen kann, erschöpfen zu wollen, beschränke ich mich darauf, auf Eine hinzuweisen.

Man kann annehmen, dafs die Wasserstoffatome so vertheilt sind, dafs von drei Kohlenstoffatomen jedes mit zwei Wasserstoffatomen vereinigt sei, das vierte Kohlenstoff mit Einem Wasserstoffatom und das fünfte mit drei. Man kann ferner annehmen, dafs, je nach der Stellung des nur mit Einem Wasserstoffatom vereinigten Kohlenstoffatoms in dem Molecul, die Structur des Moleculs verschieden ist, und es müssen in diesem Molecul Lücken vorhanden sein, welche durch die Accente ' und " und durch die horizontalen Striche angedeutet sind :

$(ƟH)''$	$(ƟH_2)'$	$(ƟH_2)'$	$(ƟH_2)'$
$ƟH_2$	$(ƟH)'$	$ƟH_2$	$ƟH_2$
$ƟH_2$	$ƟH_2$	$(ƟH)'$	$ƟH_2$
$ƟH_2$	$ƟH_2$	$ƟH_2$	$(ƟH)'$
$ƟH_3$	$ƟH_3$	$ƟH_3$	$ƟH_3$
$ƟH$	$Ɵ_2H_3$	$Ɵ_3H_5$	$Ɵ_4H_7$
$Ɵ_4H_9$	$Ɵ_3H_7$	$Ɵ_2H_5$	$ƟH_3$.

Diese Formeln repräsentiren vier verschiedene Molecular-Anordnungen, und somit vier isomere Zustände. Welche aber

auch die Molecular-Anordnung sein möge, ist, wie man sieht, die ganze Gruppe, d. i. der Kohlenwasserstoff C_5H_{10}, nicht gesättigt. Es geht hieraus hervor, dafs seine Eigenschaft, sich mit 2 At. Brom oder 1 At. Jodwasserstoff zu verbinden, unabhängig ist von der Molecular-Structur der Kohlenwasserstoffe C_5H_{10}, und dafs die auf diese Art gebildeten Verbindungen eben so bezüglich der Molecular-Anordnung verschieden sein können, wie die isomeren Kohlenwasserstoffe selbst; denn im einen Falle wird sich das Brom, im anderen Falle werden sich das Jod und der Wasserstoff in den Theilen des Moleculs anlagern, wo es, der oben von mir gebrauchten Ausdrucksweise gemäfs, *Lücken* giebt. Aber man begreift auch andererseits, dafs diese Verbindungen, wiewohl verschieden nach ihrer Molecular-Structur, in ihren Eigenschaften sich sehr nahe kommen. Defshalb habe ich oben gesagt, dafs auf so feinen Unterschieden beruhende Isomerien existiren können, dafs es unmöglich wäre, sie durch Versuche von der Art der von mir angestellten nachzuweisen, da diese verhältnifsmäfsig grobe Hülfsmittel genannt werden können, wenn es sich um die Entscheidung so delicater Punkte der Wissenschaft handelt.

Ueber Pachnolith, ein neues Mineral;

von *A. Knop.*

Wie einfach die chemische Zusammensetzung der kryolithartigen Doppelfluoride ist, so wenig klar sind ihre morphologischen Eigenschaften. Der Kryolith, dessen Zusammensetzung

seit Berzelius' Untersuchungen der Fluorverbindungen *) bei wiederholten Analysen von anderen Chemikern constant gefunden wurde, hat bis jetzt, trotz einer sich in der Grofskörnigkeit seiner späthigen Massen ausprägenden bedeutenden Krystallisationstendenz, noch keine eigentlichen Krystallformen wahrnehmen lassen. Aus seinen drei Spaltungsrichtungen, welche nicht nachweisbar von 90° abweichen und aus deren verschiedenen Graden der Vollkommenheit hat man sowohl auf ein quadratisches als rhombisches System geschlossen, während das optische Verhalten ebensowohl die Annahme des quadratischen (Kobell), als auch die des mono- und triklinometrischen Systems (Descloizeaux) zuläfst.

Bezüglich des noch wenig gekannten Chioliths hat Rammelsberg durch seine und Pearce's Analysen gezeigt, dafs die von Hermann und Chodnew gefundenen Unterschiede der Zusammensetzung in der Natur des Minerals begründet liegen, und dafs der einen Species die Formel $3\,NaFl + 2\,Al_2Fl_3$, der anderen, für welche der Namen Nipholith **) in Vorschlag gebracht worden, die Formel $2\,NaFl + Al_2Fl_3$ zukomme, wiewohl beide äufserlich nicht von einander unterschieden werden können.

Kokscharow hat die Form des Chioliths an einem sehr kleinen Krystall zu bestimmen gesucht. Er hält sie für quadratisch und von der Combination P mit einem stumpferen m P ∞, oder, da die Flächen der letzteren Form über die Polkanten der Grundform gebogen erscheinen, für ein m P n, für welches n sehr grofs ist. Der Polkantenwinkel der Grundpyramide beträgt 107° 32′, die Mittelkante 113° 25 bis 30′. Kokscharow empfiehlt übrigens bezüglich der Annahme

*) Pogg. Ann. I, 42.

**) Vgl. Jahresber. für Chemie u. s. w. vom Jahre 1847 u. 1848, S. 1228.

des Systems als eines quadratischen Vorsicht, weil Er seine Beobachtungen nur an Einem Krystall habe anstellen können und diejenigen Individuen, welche das Chiolithaggregat zusammensetzen, eher ein rhombisches als quadratisches Aussehen hätten.

Durch die Gefälligkeit der Herrn Fabrikanten Giulini in Ludwigshafen bei Mannheim war es mir in den letztvergangenen Osterferien gestattet, eine Sendung von 7000 Centnern Grönländischen Kryoliths durchsuchen zu dürfen. Mit dieser Gelegenheit verband ich die Hoffnung, Drusenräume mit krystallisirtem Kryolith zu finden. In der That waren hier zweierlei Arten des Vorkommens von Krystallen zu beobachten, welche beide der Vermuthung : sie seien Kryolith, Raum gaben.

Bei der einen Art *A* (Fig. 8 auf Tafel I) befanden sich auf der Oberfläche eines Stückes Kryolith Drusen von rechtwinkelig-parallelepipedischen Krystallen, welche mit dreien, den (meist mit Eisenoxydhydrat überzogenen) Krystallflächen parallelen und ungleichwerthigen, vollkommenen Spaltungsrichtungen versehen waren.

Die Spaltungsrichtungen dieses Minerals schienen mit denen des unter ihm liegenden Kryoliths *) zusammenzufallen. Die Messung der Neigungen der Spaltungsflächen an den Krystallen war wegen unscharfer Spiegelung nicht mit Genauigkeit auszuführen, jedoch wurden die Winkel nahe 90° gefunden.

Die andere Art *B* des Vorkommens von Krystallen im Kryolith bestand in Drusen, deren Räume scheinbar durch Auflösung und Fortführung von Kryolithsubstanz gebildet und

---

*) Die quantitative Analyse einer etwa 1 Zoll tief unter der Druse entnommenen Probe ergab die für ihn characteristische Zusammensetzung.

deren Wände nachträglich mit kleinen, stark glänzenden, farblosen und durchsichtigen Krystallen besetzt worden waren. Die Anordnung dieser Kryställchen ist bemerkenswerth. Sie sitzen gröfstentheils mit einem Ende normal auf rechtwinkelig sich schneidenden, die Drusenräume in Kammern eintheilenden Ebenen, welche auf dem Schnitt nur durch Linien, ohne fremde Substanz, markirt sind. Diese Ebenen verlaufen parallel mit den die Spaltbarkeit des Kryoliths indicirenden Zerklüftungen. Die Regelmäfsigkeit in der Anordnung der kleinen Krystalle wird durch einen, bei reflectirtem Lichte lebhaft hervortretenden Parallelismus der Individuen unter sich erhöht. Diese Erscheinungen machen den täuschenden Eindruck, als seien die Krystalle unter dem krystallographisch orientirenden Einflusse des Kryoliths abgesetzt worden.

Beide Arten des Vorkommens, *A* und *B*, sind, wie die chemische Untersuchung lehrte, zwar durch ein und dasselbe Mineral gebildet, aber dieses Mineral ist nicht Kryolith, ebensowenig Chiolith oder Nipholith, sondern *es ist das Hydrat eines an Calcium sehr reichen Kryoliths.*

Sind durch gewisse physikalische Eigenschaften dieser Doppelfluoride wie durch die Geschichte ihrer Erkenntnifs veranlafst, an gefrorenes Wasser erinnernde Namen für sie in Anwendung gebracht worden, so möge man mir erlauben, dieses neue Mineral (das reifartige Auftreten auf den Oberflächen des Kryoliths andeutend) mit dem Namen „*Pachnolith*“ (von πάχνη, Reif) zu bezeichnen.

Chemische Untersuchung des Pachnoliths. — Dieses Mineral ist, wie Kryolith, leicht durch Schwefelsäure unter Entwickelung von Fluorwasserstoff aufschliefsbar. Beim Erwärmen mit der Säure schwillt es kleisterartig auf und löst sich nach dem Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser bis auf einen Rest von Gyps auf.

Im Glasrohr vorsichtig und allmälig erhitzt entweicht neutral reagirendes Wasser, bei stärkerem Erhitzen entstehen saure Dämpfe. Erhitzt man das gepulverte Mineral rasch und stark, so zersetzt es sich unter Geräusch und Bildung eines weifsen Nebels, der sich als Sublimat an den Glaswänden absetzt und dann nicht mehr flüchtig ist. Der Rückstand schmilzt alsdann leicht und ruhig und erstarrt beim Erkalten zum weifsen, stark durchscheinenden Email. Das Sublimat löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Chlorwasserstoff beim Erwärmen und reagirt mit Ammoniak auf Thonerde (Aluminiumoxyfluorid?).

0,612 Grm. des Minerals verloren im geschlossenen Platintiegel bei Rothgluth 0,073 Grm. = 11,93 pC. an Gewicht.

Nach Rammelsberg verliert der Chiolith unter denselben Verhältnissen nur 0,84 bis 0,96 pC. Die leichte Schmelzbarkeit hat der *Chiolith* mit dem *Pachnolith* gemein. Dieser gepulvert und mit Kalkerde gemengt, das Gemenge mit Kalkerde bedeckt und langsam zur Gluth erhitzt, läfst nur neutral reagirendes Wasser entweichen.

Nach dieser Methode wurde der Wassergehalt des Pachnoliths = 9,63 pC. aus dem Glühverlust bestimmt. Eine directe Bestimmung des Wassers, indem das gepulverte Mineral mit trockenem kohlensaurem Natron in ähnlicher Weise, als vorher, in einem Platinschiffchen gemischt und dieses im Glasrohre unter einem trockenen Luftstrome geglüht, und das Wasser im Chlorcalciumapparat aufgefangen wurde, ergab 9,58 pC. Wasser.

Bei der Analyse wurden alle Bestandtheile direct bestimmt; das Fluor nach Wöhler's Methode aus dem Gewichtsverlust des aus einem Kohlensäureapparate entweichenden Fluorsiliciums; das Calcium theils als Kalkerde, theils als schwefelsaurer Kalk und das Natrium in Form von schwefelsaurem Natron. Schwierigkeiten bereitete die Trennung der

Basen RO von der Thonerde. Diese befand sich in einem so gelatinösen Zustande, dafs sie nicht auswaschbar war; sie wurde defshalb so oft in Chlorwasserstoff gelöst und mit Ammoniak gefällt, lange gekocht und heifs filtrirt, bis die Filtrate nicht mehr mit Oxalsäure auf Kalkerde reagirten.

Das spec. Gew. des Pachnoliths wurde im gepulverten Zustande = 2,923 gefunden.

Die Analyse ergab :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
Fl	—	—	—	50,79	—	—	50,79
Al	13,14	—	—	—	—	—	13,14
Na	12,00	—	—	—	—	12,31	12,16
Ca	17,13	—	—	—	17,72	16,89	17,25
HO	—	9,63	9,58	—	—	—	9,60
							102,94.

Die Formel $3\left\{\begin{matrix}{}^3/_5\ \mathrm{Ca} \\ {}^2/_5\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{Fl} + \mathrm{Al_2Fl_3} + 2\ \mathrm{aq.}$ verlangt :

6 Fl. =	114,0	51,12
2 Al =	27,4	12,29
$^6/_5$ Na =	36,0	12,38
$^9/_5$ Ca =	27,6	16,14
2 HO =	18,0	8,07
	223,0	100,00.

Krystallographische Untersuchung des Pachnoliths. — Ungeachtet der geringen Gröfse der Krystalle gaben doch manche derselben auf den Prismenflächen recht gute Spiegelbilder. Die Pyramiden waren durchgängig schwieriger mefsbar. Zum Theil waren die Pyramidenflächen nämlich, durch einen treppenförmigen Bau (vgl. Fig. 9 auf Tafel I) der Krystallenden an die Spitze gedrängt, kaum mit dem blofsen Auge aufzufinden; zum anderen Theil zeigten sie, selbst da, wo sie recht normal entwickelt zu sein schienen, dennoch eine so feine Streifung, dafs die Schärfe der Spiegelbilder auf ihnen wesentlich beeinträchtigt wurde. Aus den Mes-

sungen geht hervor, dafs der Pachnolith dem rhombischen System angehört. Es wurden die (in Fig. 5, 6 und 7 auf Tafel I dargestellten) Combinationen : $\infty P . P$, $\infty P . 0P . P$, und $\infty P . 0P$ beobachtet. Da die in Fig. 8 dargestellten Krystalle einer genaueren Messung nicht fähig waren, so ist ihre Combination nur vermuthungsweise als $0P . \infty\bar{P}\infty . \infty\mathring{P}\infty$ zu bezeichnen. Dünne Lamellen parallel $0P$ gespalten verhielten sich im polarisirten Lichte wie eine optisch-zweiaxige Substanz. An den kleinen glänzenden Krystallen konnte nur eine vollkommene Spaltbarkeit nach $0P$ beobachtet werden, die Spaltungsflächen nach anderen Richtungen waren aber wegen der Kleinheit der Individuen nicht zu erzeugen.

Zur Berechnung der Axenverhältnisse der Pyramide wurden die am schärfsten mefsbaren Winkel $\infty P : \infty P = 81^0\ 24'$ und $98^0\ 36'$ (Mittel aus 12 nahe übereinstimmenden Messungen) und $P : \infty P = 154^0\ 10'$ (Mittel aus 5 Messungen), daher $P : P$ in der Mittelkante $= 128^0\ 20'$ zu Grunde gelegt.

Aus ihnen folgt :

$$a : b : c \text{ (Hauptaxe)} = 0{,}8601 : 1 : 1{,}3469.$$

Sei X die makrodiagonale Polkante,
Y die brachydiagonale,
Z die Mittelkante,

ferner α die Neigung der makrodiagonalen Polkante zur Hauptaxe, β die der brachydiagonalen Polkante zur Hauptaxe, γ die der Mittelkante zur Makrodiagonalen, so ergiebt sich :

	Durch Rechnung	Aus der Messung
X	$93^0\ 58'$	$94^0\ 42'$
Y	$108^0\ 8'$ *)	$108^0\ 40'$
Z	$128^0\ 20'$	$128^0\ 20'$

*) Kokscharow fand (vgl. oben) den Polkantenwinkel der Chiolithpyramide nahezu gleich grofs, dagegen differiren X und Z gegen Seine Angaben so bedeutend, dafs an eine Identität dieser Krystalle mit jenen wohl nicht zu denken ist.

	Durch Rechnung	Aus der Messung
α	36° 36′	—
β	32° 35′	—
γ	40° 42′	—
$\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$, am Pol	73° 12′	—
$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$, am Pol	65° 10′	—
$\infty P : \infty P$	—	81° 24′
$\infty P : P$	—	154° 10′.

Den chemischen Theil dieser Untersuchungen habe ich im hiesigen academischen chemischen Laboratorium ausgeführt. Für die mir hier so oft erwiesenen collegialischen und freundschaftlichen Unterstützungen von den Herren Professor Will und Dr. Th. Engelbach spreche ich meinen Dank aus.

Chlornatrium in Hexakisoctaëdern; krystallographische Notiz

von *Demselben.*

Es ist eine schon von Hauy (vgl. Traité de Minéralogie II, 193) mitgetheilte Erfahrung, dafs Kochsalz aus einer Lösung in Urin krystallisirt die Octaëderform annimmt. Um gröfsere Octaëder des Kochsalzes zu ziehen habe ich etwa 1 Pfund dieser Substanz in Urin aufgelöst und einer sehr langsamen Verdunstung überlassen. Nach etwa einem halben Jahre hatten sich am Boden des Gefäfses bis einen halben Zoll Axenlänge haltende octaëderähnliche Formen ausgeschieden, welche bei genauerer Besichtigung als deutlich ausgebildete Hexakisoctaëder erkannt wurden. Diese rein ausgebildeten Krystalle waren klar und durchsichtig, mit glänzenden, wiewohl nicht scharf spiegelnden Flächen.

Aus annähernden Messungen der Kanten dieser Form ergab sich für sie das Parameterverhältnifs = a : $^6/_5$ a : $^5/_3$ a = $^6/_5$ O $^5/_3$ (vgl. Fig. 10 auf Tafel I).

Es wurde gefunden :

	Durch Messung	Durch Rechnung
A, die längste Kante	166°	166° 46′
B, die mittlere Kante	130° 20′	130° 30′
C, die kürzeste Kante	171°	170° 34′.

Bei mehrfacher Wiederholung desselben Versuchs habe ich dieselben Gestalten auch in kürzerer Zeit erhalten. Scheinbar reine Octaëder zeigten sich auf ihren Flächen stets aus einer Summe mehr oder weniger mit ihren hexaëdrischen Ecken hervorragender Hexakisoctaëder zusammengesetzt.

Diese Hexakisoctaëder von neuem in reinem Wasser aufgelöst schieden sich in Combination mit untergeordnetem Würfel wieder aus.

Untersuchungen über die Amylalkohole;

von *M. Berthelot* *).

Es giebt zwei allgemeine Methoden, aus Kohlenwasserstoffen Alkohole entstehen zu lassen : Die eine besteht darin, Sauerstoff auf den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n+2}$ zu fixiren; die andere darin, die Elemente des Wassers auf den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n}$ zu fixiren. Nach dem ersteren Verfahren habe ich das Sumpfgas C_2H_4 zu Methylalkohol $C_2H_4O_2$ umgewandelt, unter vorgängiger Umwandlung des ersteren

*) Compt. rend. LVI, 700.

zum Aether C_2H_5Cl. Die schönen Untersuchungen von Pelouze und Cahours über amerikanisches Erdöl und die von Schorlemmer über gewisse Steinkohlentheeröle haben gezeigt, dafs dieses Verfahren auf die ganze Reihe der mit dem Sumpfgas homologen Kohlenwasserstoffe anwendbar ist.

Die Fixirung der Elemente des Wassers auf den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n}$ läfst sich ausführen, indem man die letzteren zuerst mit Schwefelsäure oder mit Wasserstoffsäuren verbindet. Auf diese Art habe ich gewöhnlichen Alkohol und Propylalkohol entstehen lassen, wobei ich mich dann darauf beschränkte darzuthun, dafs Kohlenwasserstoffe höherer Ordnung ebenso, wie das ölbildende Gas und das Propylen, die Eigenschaft haben, sich direct mit den Wasserstoffsäuren zu vereinigen. C. G. Williams hat kürzlich gezeigt, dafs diese Reaction auch allgemein auf die dem ölbildenden Gas homologen Kohlenwasserstoffe anwendbar ist, welche in der Boghead-Naphta enthalten sind.

Verschiedene Thatsachen führen zu der Frage, ob die von den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n}$ abgeleiteten Hydrate identisch sind mit den von den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n+2}$ gebildeten Oxyden und auch mit den durch Gährung erhaltenen Alkoholen. In dieser Beziehung weifs man Folgendes :

Die Identität des durch Synthese dargestellten Aethylalkohols mit dem durch Gährung entstehenden scheint mir nicht zweifelhaft; alle die physikalischen und die chemischen Eigenschaften beider Körper wie auch ihrer Aetherarten, und namentlich die Krystallformen der Barytsalze, welche ihre Aetherschwefelsäuren bilden, sind vollkommen identisch.

Die zwei Propylalkohole hingegen unterscheiden sich unter einander durch den Geruch, durch die Löslichkeit in Wasser, durch die Siedepunkte, welche ihnen *) und ver-

---

*) Der künstliche Propylalkohol siedet 12 bis 15° niedriger als der

muthlich auch ihren mit Buttersäure und mit anderen Säuren gebildeten Aethern zukommen.

Aehnliche Unterschiede finden sich für die Amylalkohole. Als ich die synthetische Bildung der Amylchlorwasserstoffsäure- und Amylbromwasserstoffsäure-Verbindung angab, hatte ich vorausgesehen, dafs der von diesen Verbindungen abzuleitende Amylalkohol nicht mit dem als Gährungsproduct sich bildenden identisch sein würde*). Und in der That hat Wurtz, welcher zuerst dieses künstliche Hydrat erhielt, erkannt, dafs es durch den Geruch, durch den um 15 bis 20° niedrigeren Siedepunkt, welcher ihm und den ihm entsprechenden Verbindungen zukommt, durch die gröfsere Geneigtheit, die Elemente des Wassers abzugeben, u. s. w. unterschieden ist **). Die Differenzen sind der Art, dafs man sich fragen kann, ob dieses Hydrat wirklich die Eigenschaften eines Alkohols hat. Um diesen Zweifel aufzuklären, habe ich die hier mitzutheilenden Versuche unternommen.

Ich habe zunächst versucht, das Amylenhydrat mittelst Schwefelsäure darzustellen. Ich habe es in der That erhalten, doch in zu geringer Menge, als dafs es hätte untersucht werden können; fast die ganze Quantität des Kohlenwasserstoffs wandelte sich entweder zu polymeren Substanzen oder zu einer complicirt zusammengesetzten und beständigen, der Isäthionsäure analogen Säure um. Ich versuchte nun Wasserstoffsäuren. Ich wendete mich vorzugsweise an die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung und ihre Einwirkung auf Alkalisalze, da ich wünschte, die speciellen und störenden Verwandtschaften des Jods und des Silbers zu vermeiden. Die

---

bei Gährung entstandene; vgl. Chimie organique fondée sur la synthèse I, 114.

*) Vgl. daselbst II, 754.

**) Compt. rend. LV, 371 (diese Annalen CXXV, 114).

Verbindung $C_{10}H_{10}HCl$ wird leicht und schon in der Kälte erhalten durch Auflösen des Amylens in dem vierfachen Volum wasserfreien, vorher mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Alkohols; nach 24stündigem Stehenlassen verdünnt man mit Wasser und destillirt die aufschwimmende Schichte. Diese Chlorwasserstoffsäure-Verbindung siedet gegen 85° *) und besitzt einen dem des Oels der holländischen Chemiker ähnlichen Geruch. Ich habe auf diesen Körper *1*) wässeriges Kali und *2*) benzoësaures und essigsaures Natron einwirken lassen. Die Zersetzungen gehen nur langsam vor sich; sie erfordern eine Temperatur von 120 bis 150°, welche 80 bis 100 Stunden lang dauern zu lassen ist.

1) Wässeriges Kali gab Amylen als Hauptproduct und Amylenhydrat als Nebenproduct.

2) Wasserfreies benzoësaures Natron gab Amylen, gleichfalls als vorzugsweises Product, und Amyl-Benzoësäureäther, $C_{10}H_{10}, C_{14}H_6O_4$, welcher sich diefsmal in beträchtlicher Menge gebildet hatte. Aus diesem Aether läfst sich Amylenhydrat wieder darstellen. — Mit essigsaurem Natron erhält man analoge Resultate; nur herrscht das Amylen mehr vor. — Bei Anwendung von benzoësaurem Natron unter Zusatz von Alkohol wurden Amylen, Aether C_4H_5O, etwas Amylenhydrat $C_{10}H_{12}O_2$, Aethyl-Benzoësäureäther u. a. erhalten.

Um den Werth dieser Resultate beurtheilen zu können, mufs man die nämlichen Versuche mit dem Amyl-Chlorwasserstoffsäureäther anstellen, welcher sich von dem durch Gährung gebildeten Amylalkohol ableitet.

Man weifs schon durch Balard's Versuche, dafs diese Aetherart durch Kalihydrat zu Amylen umgewandelt wird. Die Einwirkung von benzoësaurem Natron gab eine geringe

*) Diese Temperatur ist erheblich niedriger, als die zuerst von mir angegebene.

Menge Amylen und eine beträchtliche Menge gewöhnlichen Amyl-Benzoësäureäther. Auch essigsaures Natron liefs etwas Amylen entstehen und Amyl-Essigsäureäther, aus welchem wieder solcher Amylalkohol, wie der durch Gährung entstandene ist, regenerirt werden konnte. Endlich entstanden bei Einwirkung von benzoësaurem Natron unter Zusatz von Alkohol etwas Amylen, Aether C_4H_5O, Aethyl- und Amyl-Benzoësäureäther, u. a.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das künstlich dargestellte Amylenhydrat sowohl mit Sauerstoff- als mit Wasserstoffsäuren eben so gut Aether bildet, als der durch Gährung entstandene Amylalkohol. Die Wasserstoffsäurenäther dieser beiden Alkohole unterliegen denselben Zersetzungen. In Berührung mit einem sauerstoffhaltigen Salz geben sie gleicher Mafsen Amylen und eine dem Salz entsprechende Aetherart; nur herrscht bei den Aethern des künstlichen Alkohols das Amylen mehr vor, während es bei Anwendung der Aether des durch Gährung gebildeten Alkohols in viel geringerer Menge entsteht. Das ist ein gradweiser Unterschied in den Reactionen, und nicht eine Verschiedenheit im chemischen Verhalten.

Zur Vervollständigung dieser Resultate bliebe noch übrig, den mittelst des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{12}$ dargestellten Alkohol zu untersuchen. Der Siedepunkt des Amyl-Chlorwasserstoffsäureäthers $C_{10}H_{11}Cl$, welcher aus diesem Kohlenwasserstoff durch Pelouze und Cahours abgeleitet wurde, zeigt, dafs derselbe isomer und nicht identisch mit dem von dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ abgeleiteten ist; er nähert sich im Gegentheil dem Aether, welchen der durch Gährung entstandene Alkohol giebt *). — Ich verdanke es Cahours,

*) Man weifs durch Pasteur's Untersuchungen, dafs der durch Gährung entstandene Amylalkohol selbst ein Gemische von zwei

dafs ich die vom Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ abgeleitete homologe Verbindung $C_{12}H_{13}Cl$ (den Caproyl-Chlorwasserstoffsäureäther) untersuchen konnte. Diese Aetherart gab bei dem Erhitzen mit essigsaurem Natron Caproylen in merklicher Menge und eine vorwaltende Menge Caproyl-Essigsäureäther, dessen Geruch gleichzeitig an Birnen und an Steinöl erinnerte. Dieser Chlorwasserstoffsäureäther nähert sich somit dem Amyl-Chlorwasserstoffsäureäther, welcher sich von dem durch Gährung entstandenen Amylalkohol ableitet.

Es scheint aus diesen Thatsachen hervorzugehen, dafs die mittelst verschiedener Kohlenwasserstoffe dargestellten Alkohole, bei derselben Zusammensetzung und bei demselben chemischen Verhalten im Allgemeinen, doch nicht identisch sind. Hier, wie in einer grofsen Zahl anderer Fälle, bewahren die Körper von derselben Zusammensetzung, die aber durch verschiedene Reactionen erhalten sind, gewisse Unterschiede, welche gleichsam ein Ursprungszeugnifs abgeben und welche um so deutlicher hervortreten, als das Molecul höherer Ordnung ist. — Es ist übrigens noch zu beachten, dafs man sich leicht den Uebergang von einem Alkohol, der von einem Kohlenwasserstoff $C_{2n}H_{2n}$ sib ableitet, zu dem isomeren Alkohol, der sich von einem Kohlenwasserstoff $C_{2n}H_{2n+2}$ ableitet, und umgekehrt denken kann. In der That geben diese beiden Alkohole durch Entziehen der Elemente des Wassers denselben Kohlenwasserstoff $C_{2n}H_{2n}$. Nun kann dieser Kohlenwasserstoff mit Brom zu $C_{2n}H_{2n}Br_2$ vereinigt, und dann kann, nach einem von mir anderswo beschriebenen allgemeinen Verfahren, das Brom durch Wasserstoff ersetzt und so der Kohlenwasserstoff $C_{2n}H_{2n+2}$ er-

---

isomeren Substanzen ist, deren eine Rotationsvermögen besitzt, die andere aber nicht.

halten werden. Man kann somit nach Willkür von einem Kohlenwasserstoff zum anderen und folglich auch von einem Alkohol zu dem damit isomeren übergehen.

Beiträge zur Kenntnifs des Piperidins;

von *Theodor Wertheim* *).

I.

Bei der nicht sehr beträchtlichen Ausbeute an reinem krystallisirtem Piperin, welche die gewöhnliche Behandlung des weingeistigen Auszuges von schwarzem oder weifsem Pfeffersamen im günstigsten Falle giebt, würden ausführliche Reactionsstudien über das Piperidin um so kostspieliger sein, da das Piperin bei seiner Zersetzung durch Alkalien kaum mehr als den vierten Theil seines Gewichtes an reinem Piperidin liefern könnte. Allein es ist glücklicher Weise überflüssig, der Darstellung des Piperidins jene des Piperins vorausgehen zu lassen.

Unterwirft man nämlich den alkoholischen Auszug des Pfeffersamens unmittelbar der Destillation unter Zusatz eines Ueberschusses von Aetzkali, so wird sofort die ganze Menge an Piperin, die in dem Pfeffersamen enthalten ist, unter Bildung einer entsprechenden Menge von Piperidin zersetzt und man erhält, indem man den Weingeist beinahe vollständig abdestillirt und hierauf die Destillation unter Zusatz von Wasser noch einige Zeit fortsetzt, ein nahezu farbloses, stark

*) Aus den Sitzungsberichten der Wiener Academie vom Verfasser mitgetheilt.

alkalisch reagirendes Destillat, welches neben dem entstandenen Piperidin und einer sehr beträchtlichen Menge von Ammoniak nur noch eine kleine Menge von ätherischem Pfefferöl enthält. Sättigt man nun die überdestillirte Flüssigkeit mit Salzsäure oder Schwefelsäure und dampft sie hierauf im Wasserbade zur Trockne ein, so bleibt eine nur wenig gefärbte Salzmasse zurück, aus welcher absoluter Weingeist, in geeigneter Quantität zugesetzt, das Piperidinsalz mit Leichtigkeit aufnimmt, während er das Ammoniaksalz gröfstentheils ungelöst zurückläfst. Die weingeistige Lösung des Piperidinsalzes wird alsdann im Wasserbade eingedampft. Der trockene Salzrückstand erscheint nun von adhärirendem Pfefferöl gelb bis braungelb gefärbt. Man befreit ihn von dem gröfsten Theil dieser Verunreinigung, indem man ihn in möglichst wenig Wasser auflöst und die concentrirte wässerige Lösung auf ein mit Wasser benetztes Filtrum bringt. Der kleine Rückhalt an Pfefferöl, der in die filtrirte Flüssigkeit folgt, wird endlich dadurch beseitigt, dafs man die Lösung unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers im Wasserbade erwärmt und schliefslich zur Trockne bringt. Sobald hierbei der Geruch nach Pfefferöl vollkommen verschwunden ist, wird das Piperidinsalz neuerdings in Wasser gelöst, die Basis durch Zusatz von Aetzkali abgeschieden und die von der alkalischen Flüssigkeit abgehobene ölartige Schichte der Rectification unterworfen.

50 Pfund Wiener Gewicht = 28 Kilogramm schwarzer und weifser Pfeffersamen, die zu gleichen Theilen gemischt waren, gaben auf die angeführte Weise behandelt nicht weniger als 20 Loth = 350 Gramm reines Piperidin.

Die unerwarteten Resultate, welche mir die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Coniin vor Kurzem ergeben hatte, bestimmten mich, das Piperidin derselben Reaction zu unterziehen; ich ward hierbei vorzüglich durch die Erwägung

geleitet, dafs das Piperidin, wie uns die Untersuchung von A. Cahours gelehrt hat, gleich dem Coniin eine Imidbase ist. — Die erwähnte Arbeit von Cahours *) bestärkte mich aber auch noch aus einem specielleren Grunde in diesem Vorhaben. Dieser berühmte Chemiker theilt nehmlich in der angeführten Abhandlung mit, dafs das Piperidin von salpetriger Säure unter Bildung eines aromatisch riechenden schweren Liquidums zersetzt werde. Meine Vermuthung, dafs das Piperidin in seinem Verhalten gegen die salpetrige Säure vielleicht eine sehr weit gehende Analogie mit dem Coniin darbieten werde, schien durch diese Notiz fast im Vorhinein gerechtfertigt zu werden.

Gleichwohl erwies sich diese Voraussetzung trotz der gröfsten äufseren Aehnlichkeit im Verlaufe der ganzen Reaction sehr bald als unbegründet. Der Körper, welcher durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperidin gebildet wird, steht vielmehr in einer ungleich einfacheren und ursprünglicheren Beziehung zum Piperidin, als das Azoconydrin zum Coniin. — Zum Zwecke seiner Darstellung in gröfserem Mafsstabe blieb ich nach mancherlei Versuchen bei folgendem Verfahren stehen.

Das Kölbchen, welches zur Aufnahme des Piperidins bestimmt ist, wird zwischen zwei leere Kölbchen von derselben Gröfse eingeschaltet. Das innere Kölbchen dient zur Aufnahme der Flüssigkeit im Falle des Zurücksteigens, das äufsere zu ihrer Aufnahme im Falle des Ueberschäumens. Diese Vorsicht erscheint bei dem energischen Character der Reaction dringend angezeigt. Eben defshalb leitet man auch die Entwickelung der salpetrigen Säure besonders im Anfange ziemlich langsam und läfst ferner die Entwickelungsröhre

---

*) Ann. de chimie et de physique [3] XXXVIII, 76 (vgl. diese Annalen LXXXIV, 342; *d. R.*).

nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern einige Linien über der Oberfläche derselben münden. — Nimmt dann auch in dem Mafse, als sich die Flüssigkeit dem Sättigungspunkte nähert, das Volum derselben zu, so dafs das Niveau derselben endlich über die Mündung der Gasentwickelungsröhre emporsteigt, so ist doch dann bereits das stürmischste Stadium der Reaction vorüber und eine allzu starke Erwärmung kaum mehr zu besorgen. Um diese jedoch unter allen Umständen mit Sicherheit zu verhüten, hält man während der ganzen Dauer der Operation kaltes Wasser zur Abkühlung des mittleren und äufseren Kölbchens bereit.

Während der Sättigung des Piperidins mit salpetriger Säure treten allmälig dieselben Farbenveränderungen der Flüssigkeit ein, die ich auch bei der gleichen Behandlung des Coniins bemerkt hatte, und sobald die vollständige Sättigung erreicht ist, hat sie ebenfalls eine dunkel smaragdgrüne Farbe angenommen. Entfernt man alsdann den Ueberschufs mechanisch absorbirter salpetriger Säure, indem man mehrere Stunden hindurch und schliefslich bei 30 bis 40° C. einen Strom von Kohlensäure hindurchleitet, so bleibt zuletzt eine hellweingelbe Flüssigkeit von ölartiger Consistenz und stechend saurem, aber zugleich aromatischem Geruche zurück. 30 Gramme angewendetes Piperidin hinterliefsen bei einem solchen Versuche etwas mehr als 51 Gramme dieser Flüssigkeit.

Die weitere Behandlung derselben zum Zwecke der Reindarstellung ihres Hauptbestandtheiles wurde sodann bei verschiedenen Proben in etwas verschiedener Weise ausgeführt.

a) Die stark saure Flüssigkeit wurde mit ihrem gleichen Volum Wasser versetzt und hierauf unter sorgfältiger Abkühlung tropfenweise concentrirte Kalilauge bis zur Sättigung hinzugefügt; hierbei schied sich ein aromatisch riechender,

ölartiger Körper von dunkel gelbrother Farbe in grofser Menge aus. Die auf der concentrirten Kalilösung schwimmende Oelschichte wurde nun mittelst der Pipette abgehoben, mit ihrem doppelten Volum sehr verdünnter Salzsäure anhaltend geschüttelt und, nachdem sie sich unter der sauren Flüssigkeit wieder klar abgesetzt hatte, für sich gesammelt und über basischem Chlorcalcium getrocknet. Der vollständig getrocknete Körper wurde nun unterhalb seines Siedepunktes bei 160 bis 180° C. im Oelbade destillirt und das blafsgelb gefärbte Destillat, da es eine sehr geringe alkalische Reaction zeigte, mit einer kleinen Quantität Wasser, zu dem ein Tropfen concentrirter Salzsäure gesetzt worden war, anhaltend geschüttelt und schliefslich neuerdings über Chlorcalcium getrocknet. Die weiter unten mit 1 und 2 bezeichneten Analysen wurden mit Substanz von dieser Bereitung ausgeführt.

b) Bei einer zweiten Parthie wurde, nachdem das von der Aetzkalilösung abgehobene ölartige Product unter Zusatz von sehr wenig Wasser anhaltend mit glasiger Phosphorsäure geschüttelt worden war, die Rectification im Wasserstoffstrome bei 150 bis 170° C. vorgenommen. Die unter 3 angeführte Analyse wurde mit Substanz von dieser Bereitung ausgeführt. — Ein Theil des so dargestellten Productes wurde aber durch anhaltendes Schütteln mit einer hinreichenden Menge Wasser in wässerige Lösung übergeführt und aus derselben neuerdings durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden. Das von der concentrirten Kochsalzlösung abgehobene Oel wurde sodann abermals mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse 4 wurde mit Substanz von dieser Bereitung vorgenommen.

c) Eine dritte Parthie endlich wurde wie die erste behandelt, nur dafs die von der Kalilösung abgehobene ölartige Flüssigkeit sogleich mit glasiger Phosphorsäure geschüttelt

und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium im Kohlensäurestrom bei 160° C. rectificirt wurde.

Die Analyse 5 wurde an Substanz von dieser letzten Bereitung ausgeführt.

Das vollkommen reine Product besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist blafs weingelb gefärbt und riecht unangenehm aromatisch; der Geruch hat eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem des Azoconydrins; sein Geschmack ist brennend gewürzhaft und hintennach ein wenig bitter; es zeigt weder eine saure noch eine alkalische Reaction; es ist in Wasser ziemlich löslich, beträchlich löslicher in verdünnten Säuren, äufserst leicht löslich in concentrirter Salzsäure, so wie desgleichen in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure; aus seinen Lösungen in concentrirten Mineralsäuren wird es, wenn möglichst wenig Säure zur Auflösung angewendet wurde, durch Zusatz von Wasser wieder gröfstentheils ausgeschieden; ebenso scheidet es Kochsalz aus der wässerigen Lösung ab. Dafs es aus seinen sauren Lösungen durch Zusatz von Aetzkali abgeschieden wird, geht schon aus der Bereitungsweise hervor. Das specifische Gewicht dieses Körpers wurde bei 15,5° C. = 1,0659 gefunden. Erhitzt man ihn in einem Oelbade auf 160 bis 180° C., so verflüchtigt er sich ziemlich rasch, ohne sich dabei zu verändern. Steigert man die Temperatur auf 200° C., so wird bei unveränderter Färbung des Destillates die Flüssigkeit in der Retorte weit dunkler; doch geht der ölartige Körper auch bei dieser Temperatur beinahe bis auf den letzten Tropfen unzersetzt über. Bei 240° endlich beginnt die Flüssigkeit zu kochen, wird aber dabei tief braunroth und nimmt zugleich einen veränderten Geruch und eine merklich alkalische Reaction an; die hierbei stattfindende Zersetzung geht jedoch offenbar

nur sehr allmälig vor sich; denn selbst nach längerem Kochen genügt ein verhältnifsmäfsig sehr geringer Zusatz von Salzsäure, um die alkalische Reaction und mit ihr zugleich den veränderten Geruch wieder völlig zu beseitigen.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate :

I. 0,3169 Substanz gaben mittelst Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt 0,6117 Kohlensäure und 0,2580 Wasser.

II. 0,3178 Substanz gaben in derselben Weise verbrannt 0,6087 Kohlensäure und 0,2562 Wasser.

III. 0,3793 Substanz gaben in derselben Weise verbrannt 0,7255 Kohlensäure und 0,3137 Wasser.

IV. 0,3270 Substanz gaben mittelst chromsauren Bleioxydes verbrannt 0,6285 Kohlensäure und 0,2652 Wasser.

V. 0,3724 Substanz gaben in derselben Weise verbrannt 0,7105 Kohlensäure und 0,2940 Wasser.

Endlich ergab die nach der Gottlieb'schen Methode mit der Substanz der IV. Verbrennung ausgeführte Stickstoffbestimmung in 10,96 CC. des Gemenges von Kohlensäure und Stickstoff 1,84 CC. Stickstoff, d. i. auf 52,42 Gewichtstheile Kohlenstoff 24,51 Gewichtstheile Stickstoff.

Diese Zahlen entsprechen nachstehenden procentischen Werthen.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	52,64	52,55	52,17	52,42	52,03	52,63
H	9,04	8,96	9,11	9,01	8,77	8,77
N	—	—	—	24,51	—	24,56
O	—	—	—	14,06	—	14,04
				100,00		100,00.

Die neben an gestellte Berechnung ergiebt aber als einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung des untersuchten Körpers die Formel : $\text{Є}_5H_{10}N_2\Theta$, welche durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt und bestätigt wurde.

Zu diesem Zwecke wandte ich dasselbe Verfahren an, dessen ich mich bei Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins (siehe Band CXXIII, S. 173 dieser Annalen) bedient

hatte. Die Bestimmung wurde bei 190° C. unter Beimischung von beiläufig $2^1/_2$ Volumen atmosphärischer Luft auf 1 Volum Dampf ausgeführt. Dieselbe ergab folgende Werthe:

1. Angewendete Menge Substanz : 0,0515.
2. Beobachtete Capillardepression : 6,5 MM.
3. Wägungen vor der Erwärmung :

a. Gewichtsthermometer mit Quecksilber .	836,0965
„ „ leer	35,5585
Gewicht des im Gewichtsthermometer enthaltenen Quecksilbers	800,5380
b. Substanzröhre mit Quecksilber . .	805,3397
„ „ leer	35,9115
Gewicht des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers	769,4282
c. Substanzröhre mit Quecksilber und atmosphärischer Luft	461,2990
Substanzröhre leer	35,9115
Gewicht des in der Substanzröhre nach Einbringung der Luft gebliebenen Quecksilbers .	425,3875

4. Bestimmung der Niveaustände nach Einbringung der atmosphärischen Luft :

Inneres Niveau	75,90
Aeufseres Niveau	65,50
Differenz	10,40 MM.

Barometerstand = 733,3 (corrigirt); Temperatur = 13° C.

5. Höchste Temperatur des Dampfes: 190° C. = 187,4 Luftthermometer.
Barometerstand im letzten Momente der Erwärmung : 733,1 MM. (corrigirt).

6. Wägungen nach der Erwärmung :

a. Gewichtsthermometer mit Quecksilber .	814,6525
„ „ leer . . .	35,5585
Gewicht des im Gewichtsthermometer zurückgebliebenen Quecksilbers	779,0940
b. Substanzröhre mit dem rückständigen Quecksilber	69,5490
Substanzröhre leer	35,9115
Gewicht des in der Substanzröhre gebliebenen Quecksilbers	33,6375.

Aus diesen Daten ergiebt sich, wenn die Tension des Quecksilberdampfes bei 187,4° Luftthermometer = 13,84 MM. und der Rauminhalt des Quecksilbers bei der genannten Temperatur = 1,0344 gesetzt wird, die Dampfdichte der untersuchten Substanz = 4,04. Nimmt man aber im Aequivalent des untersuchten Körpers 4 Volumina an, so führt das erhaltene Resultat für denselben zu der weiter oben aufgestellten Formel; denn die hiernach berechnete Dampfdichte ist = 3,94 *).

Vergleicht man nun die Formel $\Theta_5H_{10}N_2\Theta$ mit der Formel des Piperidins : $\Theta_5H_{11}N$, so ergiebt sich nachstehendes höchst einfaches Schema seiner Entstehung :

$$2(\Theta_5H_{11}N) + N_2\Theta_3 = 2(\Theta_5H_{10}N_2\Theta) + H_2\Theta.$$

Die Bildung der Salpetersäure, die bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperidin gleichfalls in reichlicher Menge entsteht, erklärt sich alsdann als secundäre

*) In der weiter oben citirten Abhandlung über das Coniin wurde die theoretische Dampfdichte des Conylens = 3,56 angegeben; allein bei der Aufstellung dieser Zahl ist ein Rechnungsfehler unterlaufen, denn die theoretische Dampfdichte des Conylens ist = 3,80.

Vergleicht man nach dieser Berichtigung die gefundenen Dampfdichten des Conylens, des Azoconydrins und der in Rede stehenden Substanz mit der berechneten, so stellt sich überall eine sehr präcise Uebereinstimmung heraus. Obgleich man demnach nicht bezweifeln kann, daſs die hier in Anwendung gebrachte Methode auch schon nach den bis jetzt von mir eingehaltenen Modalitäten der Ausführung sehr brauchbare Resultate zu liefern vermag, so scheint es mir doch für ihre gröſsere Sicherheit zweckmäſsig, den bis zur Stunde gebrauchten Glasballon durch ein Eisenblechgefäſs von geeigneter Form zu ersetzen. Ich werde daher demnächst daran gehen, eine gröſsere Reihe derartiger Bestimmungen in einem solchen Blechgefäſse vorzunehmen, und alsdann zugleich mit den Resultaten derselben auch noch jene Details der Ausführung mittheilen, welche sich auf die Beimischung von permanenten Gasen zu den zu untersuchenden Dämpfen beziehen.

Reaction zwischen dem entstandenen Wasser und der damit in Berührung kommenden salpetrigen Säure. Zieht man es aber vor, den Gesammteffect der in Rede stehenden Reaction mittelst eines einzigen Schema's zu veranschaulichen, so gelangt man zu dem Ausdrucke :

$$\Theta_5H_{11}N + 2(N_2\Theta_3) = \Theta_5H_{10}N_2\Theta + N\Theta_3H + 2N\Theta.$$

Fafst man das zuerst gegebene Schema etwas schärfer ins Auge, so stellt sich sofort die Möglichkeit einer Beziehung zwischen den beiden Körpern heraus, die, so auffallend sie von vornherein auch erscheinen mag, gleichwohl ihre Bestätigung durch entscheidende Thatsachen fand. Man braucht sich nämlich nur das Eine Aequivalent vertretbaren Wasserstoffes, welches das Piperidinmolecül noch enthält, durch $N\Theta$ vertreten zu denken, um die Formel des neuen Körpers zu erhalten.

In der That kann man in der unmittelbarsten Weise das Molecül $N\Theta$ dieses Körpers wieder durch H ersetzen und so aus demselben Piperidin regeneriren. Die beiden Methoden, nach welchen ich dieses Resultat erreichte, sind die folgenden.

1. Löst man den neuen Körper in mäfsig verdünnter Salzsäure auf und wirft in diese Mischung granulirtes Zink, so erwärmt sich die Flüssigkeit in bedeutendem Grade, ohne dafs eine Spur von Wasserstoffentwickelung stattfände. Dabei verschwindet die saure Reaction des Gemisches nach einiger Zeit bis auf einen sehr geringen Rückhalt. Bringt man nun neuerdings verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, so wiederholt sich der ganze Vorgang genau in der geschilderten Weise und es tritt nicht eher Wasserstoffentwickelung ein, bevor nicht der aromatische Geruch der Mischung nahezu vollständig verschwunden ist. — Die von dem ungelöst gebliebenen metallischen Zink abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun eine reichliche Menge Zink aufgelöst. Uebersättigt man sie

mit Aetzkali, so scheidet sich auf der Oberfläche der alkalischen Lösung ölartiges Piperidin in bedeutender Quantität aus; versetzt man die vom ungelösten Zink abfiltrirte, stark saure Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von Platinchlorid, so fällt sofort ein schwerer, hellorangegelber, körnig-krystallinischer Niederschlag zu Boden. Dieser Niederschlag zeigt, nachdem er mit Weingeist sorgfältig gewaschen und bei 100° C. getrocknet worden ist, folgendes Verhalten.

Er läfst beim Glühen im Platintiegel keine Spur von Verkohlung wahrnehmen, sondern entwickelt hierbei blofs Salzsäuregas und Salmiakdämpfe; mittelst concentrirter Kalilauge zersetzt verbreitet er den Geruch von reinem Ammoniak. Obwohl ich nach diesem Verhalten überzeugt sein mufste, dafs der erhaltene Niederschlag aus reinem Platinsalmiak bestehe, so führte ich doch die Atomgewichtsbestimmung aus; dieselbe ergab folgende Ziffern :

0,7375 Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,3200 metallisches Platin.

Hiernach ist der procentische Gehalt an Platin in dem untersuchten Doppelsalze = 43,39; nun verlangt zwar die Rechnung für den Platinsalmiak 44,29 und es stellt sich somit eine Differenz von $^{9}/_{10}$ pC. Platin zwischen dem Versuche und der Rechnung heraus; da aber hier der Platinsalmiak aus einer Flüssigkeit gefällt wurde, welche Piperidinplatinchlorid in grofser Quantität enthielt, so darf wohl diese Differenz ohne weitere Controle einer geringen Beimengung von mitgefälltem Piperidinplatinsalz zugeschrieben werden.

Um das letztgenannte Platinsalz aus der sauren wässerigen Lösung zu gewinnen, wurde dieselbe bei sehr gelinder Wärme bis auf ein geringes Volum abgedunstet, von der kleinen Menge nachträglich ausgeschiedenen Platinsalmiaks abermals abfiltrirt, hierauf durch Zusatz von Aetzkali im Ueberschusse unter sorgfältiger Abkühlung zersetzt, und

endlich mit ihrem mehrfachen Volum Aether übergossen und anhaltend geschüttelt. Die klar abgeschiedene ätherische Schichte wurde sodann mittelst der Pipette abgehoben und der Destillation unterworfen. Das übergegangene ätherische Destillat, besonders die später übergegangenen Parthien desselben, zeigten eine stark alkalische Reaction, und die geringe Menge rückständiger Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Aethers im Retörtchen enthalten war, bot den characteristischen Geruch des Piperidins im höchsten Grade dar. Die Destillation wurde nunmehr im Wasserbade bei 100° C. fortgesetzt, so lange etwas überging, und hierauf das Destillat so genau als möglich mit Salzsäure gesättigt; die neutrale Flüssigkeit wurde alsdann, um eine kleine Quantität unzersetzt gebliebener aromatischer Substanz zu entfernen, unter mehrmaligem Zusatz von Wasser im Wasserbade zur Trockne gebracht, der trockene Salzrückstand in einem grofsen Ueberschusse von Weingeist und Aether gelöst und mittelst weingeistiger Lösung von Platinchlorid gefällt. Hierdurch wurde ein goldgelber, aus haarförmig verfilzten Krystallnädelchen bestehender Niederschlag in bedeutender Menge erhalten, der mit Weingeist und Aether gewaschen und bei 100° C. getrocknet nachstehendes Verhalten darbot.

Eine sehr kleine Quantität desselben zersetzte sich beim Glühen auf dem Platinbleche unter starkem Aufblähen und entsprechender Verkohlung; hierbei verbreitete sich der höchst characteristische Geruch der Zersetzungsproducte des Piperidinplatinchlorides. Die Atomgewichsbestimmung ergab folgendes Resultat :

0,5370 Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,1805 metallisches Platin.

Es wurden mithin 33,61 pC. Platin gefunden, während die Rechnung für Piperidinplatinchlorid 33,96 pC. fordert. Es kann somit kein Zweifel bestehen, dafs das untersuchte

Platindoppelsalz Piperidinplatinchlorid ist, und die Einwirkung des im Entstehungszustande befindlichen Wasserstoffs auf das Molecül $C_5H_{10}N_2O$ besteht offenbar darin, dafs derselbe unter Einem an die Stelle von NO tritt und letzteres in Ammoniak überführt.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\NO\end{matrix}\right\}N + 6H = \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\H\end{matrix}\right\}N + H_3N + H_2O.$$

Demgemäfs mufs die aromatische Substanz, die durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Piperidin erhalten wird, als Piperidin betrachtet werden, in welchem das Eine Aequivalent vertretbaren Wasserstoffs durch das einatomige Radical der salpetrigen Säure NO ersetzt worden ist, und sie erhält hiernach den Namen : *Stickoxydpiperidin* oder wenn man für dieses Radical die von Weltzien vorgeschlagene Bezeichnung *Nitroxyl* gebrauchen will, den Namen : *Nitroxylpiperidin.*

2. Nicht blofs Wasserstoff im Entstehungszustande vermag die Rückbildung von Piperidin aus dem Stickoxydpiperidin zu bewirken. Läfst man Chlorwasserstoffgas bei 100° C. auf Stickoxydpiperidin einwirken, so findet diese Regeneration ebenfalls in vollständiger Weise statt. Um den Verlauf dieser Reaction genauer zu ermitteln, wurden nach den entsprechenden Vorversuchen nachfolgende Versuche angestellt :

a. Beiläufig 12 Grm. reines Stickoxydpiperidin wurden in einem Kölbchen 12 Stunden hindurch mit Salzsäuregas behandelt. Hierbei erstarrte die Flüssigkeit nach einiger Zeit unter merklicher Erwärmung zu einem farblosen Krystallbrei, der nach länger fortgesetzter Einwirkung des Chlorwasserstoffgases sich wieder vollständig verflüssigte. Als aber hierauf unter fortwährendem Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Kölbchen im Wasserbade auf 100° C. erwärmt wurde, entwickelte sich gelb gefärbtes Gas in reichlicher Menge, während der flüssige Inhalt des Kölbchens neuer-

dings zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese Krystallmasse wurde hierauf in Weingeist gelöst, die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht und der schwach gelb gefärbte trockene Salzrückstand so lange mit wasserfreiem Aether, worin er nur wenig löslich ist, gewaschen, als der ablaufende Aether noch eine gelbliche Färbung zeigte. Auf diese Weise wurde eine vollkommen farblose Krystallmasse erhalten, die unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet bei der Elementaranalyse folgende Resultate gab :

I. 0,5307 Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,9669 Kohlensäure und 0,4815 Wasser.

II. 1,1080 Substanz gaben in weingeistiger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 1,3081 Chlorsilber.

III. 0,8415 Substanz gaben in derselben Weise behandelt 0,9895 Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen nachstehendem procentischem Ansatze :

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	49,69	—	49,38
H	10,08	—	9,88
N	11,02	—	11,52
Cl	29,21	28,92	29,22
	100,00		100,00.

Die beigesetzte Berechnung repräsentirt aber die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Piperidins.

b. Nachdem solchergestalt die Wiederherstellung von Piperidin durch Zersetzung der nitroxylirten Substanz mittelst Salzsäuregas erwiesen war, erübrigte noch die Untersuchung des gelbgefärbten Gases, dessen Entstehung weiter oben angegeben wurde. Ich dachte von vorneherein an chlorsalpetrige Säure; denn für die Bildung dieses Gases neben dem salzsauren Piperidin liefs sich folgendes höchst einfache Schema aufstellen :

$$Θ_5H_{10}N_2Θ + 2\,HCl = Θ_5H_{11}N\,.\,HCl + NΘCl.$$

Um nun diese Voraussetzung zu prüfen, stellte ich folgende Versuche an :

1. 0,9000 Grm. Stickstoffpiperidin wurden, in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschlossen, in eine Glasröhre von nahezu 130 CC. Rauminhalt gebracht, die hierauf an beiden Enden eng ausgezogen wurde. In die so vorbereitete Röhre wurde sodann längere Zeit hindurch ein rascher Strom von vollkommen trockenem Salzsäuregas eingeleitet und nachdem alle atmosphärische Luft verdrängt war, die Abschmelzung an beiden Enden ausgeführt. In der hermetisch verschlossenen Glasröhre wurde nun das dünnwandige Glaskügelchen durch Schütteln zerbrochen und dieselbe hierauf im Wasserbade auf 100° C. erwärmt und mehrere Stunden hindurch bei dieser Temperatur erhalten.

Die Glasröhre war jetzt mit einem dunkel citronengelben Gas gefüllt, dessen Chlorgehalt beim Hindurchleiten durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine reichliche Fällung von Chlorsilber bewirkte.

Da nun bei diesem Versuche der Rauminhalt der Röhre und die Gewichtsmenge des Stickoxydpiperidins so bemessen waren, dafs das vorhandene Salzsäuregas mit einem sehr grofsen Ueberschusse von Stickoxydpiperidin zusammenkam, so konnte man sich überzeugt halten, dafs jedenfalls die ganze in der Röhre eingeschlossene Menge des Salzsäuregases im Sinne der stattfindenden Reaction verbraucht worden sein müsse und dafs folglich der reichliche Chlorgehalt des rückständigen Gases *) in keinem Falle von einem Rückhalt an Salzsäuregas herrühren könne.

---

*) Bei einer annähernden quantitativen Bestimmung wurde derselbe = 45 pC. vom gesammten Chlorgehalt des in die Röhre gebrachten Salzsäuregases gefunden. Die Berechnung nach dem oben aufgestellten Schema fordert 50 pC.

2. Um ferner zu sehen in wie weit Volummenge und Verhalten des rückständigen Gases mit dem oben aufgestellten Schema im Einklange stehen, wurde in eine Glasröhre von beiläufig 120 CC. Rauminhalt ein dünnwandiges Glaskügelchen mit einem Ueberschusse von Stickoxydpiperidin eingebracht, dieselbe sodann an dem einen Ende, wie bei dem früheren Versuche, an dem anderen Ende aber zu einem nahezu 1 MM. weiten und 400 MM. langen Capillarrohre ausgezogen und schliefslich mit Chlorwasserstoffgas gefüllt, zugeschmolzen und im Wasserbade auf 100° C. erwärmt. Nach abgelaufener Reaction wurde dann bei senkrechter Einstellung die Spitze der Capillarröhre unter Quecksilber geöffnet. Das Quecksilber stieg augenblicklich nahe bis zum oberen Ende der Capillarröhre und nahm daselbst nach ganz kurzer Zeit einen bleibenden Stand von 376 MM. bei 733,5 MM. Barometerstand und 17° C. Temperatur an. Leider war bei diesem Versuche aus Versehen verabsäumt worden, auch den Barometerstand und die Temperatur des Locales im Momente des Zuschmelzens der mit Chlorwasserstoffgas gefüllten Glasröhre zu notiren. Nimmt man aber an, dafs Barometerstand und Temperatur während des Abschmelzens den oben angeführten Werthen gleich kamen, und setzt man ferner die Gröfse der Capillardepression für die erwähnte Capillarröhre = 6 MM., so ergeben die obigen Zahlen, dafs das Volum des rückständigen Gases fast genau die Hälfte, nämlich 49,55 pC. von dem Volum des in die Röhre eingefüllten Salzsäuregases ausmachte.

Als jetzt nach erfolgter Volumbestimmung des Gasrückstandes das Capillarrohr bis an sein oberes Ende unter Quecksilber getaucht wurde, drang dasselbe augenblicklich in den Körper der Glasröhre ein und der gasförmige Inhalt derselben entfärbte sich sehr rasch, während das Quecksilber an der Oberfläche blind wurde. Sobald das Gas völlig entfärbt war, wurde endlich mittelst einer gekrümmten Pipette

eine entsprechende Menge concentrirter Eisenvitriollösung in die Glasröhre eingebracht. Die Lösung färbte sich sogleich dunkelbraun und absorbirte nach längerem Stehen und wiederholtem Schütteln das eingeschlossene Gas bis auf einen höchst geringen Rückstand.

Sowohl das Volumverhältnifs der Salzsäure zum rückständigen Gase, wie auch sein Verhalten zu Silberoxydlösung und zu Eisenvitriollösung stehen mithin in schönster Uebereinstimmung mit dem weiter oben aufgestellten Schema der Zersetzung des Stickoxydpiperidins durch Chlorwasserstoffgas, und man kann folglich nicht bezweifeln, dafs dasselbe der wahre Ausdruck der hier stattfindenden Reaction ist.

Nachdem die bisher dargelegten Versuche die Zusammensetzungsweise des Stickoxydpiperidins aufgeklärt hatten, drängte sich die Frage auf, ob durch diese Substitution von 1 Aeq. H durch NΘ die chemische Natur des Piperidins bis zur völligen Verwischung aller basischen Eigenschaften desselben alterirt worden sei?

Die in dieser Richtung angestellten Versuche scheinen mir aber darzuthun, dafs diefs nicht der Fall ist, sondern dafs vielmehr dem Stickoxydpiperidin immer noch basische Eigenschaften, wenn gleich im allerschwächsten Grade, zuzuschreiben sind.

1. Leitet man Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur über eine dünn ausgebreitete Schichte von Stickoxydpiperidin, so findet unter merklicher Erwärmung eine reichliche Absorption desselben statt und nach längerem Darüberleiten erstarrt die Mischung zu einer vollkommen farblosen strahlig-krystallinischen Masse.

Setzt man nach diesem Zeitpunkte das Einleiten des Salzsäuregases noch andauernd fort, so beobachtet man eine zunehmende Schmelzung der erwähnten Krystallisation und schliefslich wird die ganze Masse wieder zu einer syrup-

dicken Flüssigkeit. Sowohl die Krystallisation wie die Schmelzung deuten hierbei das Zustandekommen von fixen Verbindungen des Stickoxydpiperidins mit der Salzsäure an; nur sind diese Verbindungen so locker, dafs sie schon durch blofsen Wasserzusatz unter Abscheidung von ölartigem Stickoxydpiperidin vollständig zersetzt werden.

Um nun das Gewichtsverhältnifs zu ermitteln, in welchem diese Absorption des Salzsäuregases durch Stickoxydpiperidin vor sich geht, wurde ein Kölbchen mit abgeschliffenem Rande und abgeschliffenem Glasplättchen zuerst leer, dann mit trockenem Salzsäuregas und schliefslich mit einer Probe von Stickoxydpiperidin genau abgewogen, und alsdann mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen, dessen Eine Bohrung das Gasentwickelungsrohr aufnahm, während in die zweite Bohrung, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten, eine Chlorcalciumröhre eingepafst wurde.

In das so vorbereitete Kölbchen wurde hierauf vollkommen trockenes Salzsäuregas bis zur vollkommenen Sättigung eingeleitet, und nachdem dieselbe bewerkstelligt war, das Kölbchen neuerdings mittelst des Glasplättchens geschlossen auf die Wage gebracht. Indem jetzt von dem Resultate der letzten Wägung das Gewicht des mit Stickoxydpiperidin gefüllten Kölbchens + der Gewichtsdifferenz der ersten und zweiten Wägung abgezogen wurde, ergab sich sofort das genaue Gewicht des von der abgewogenen Menge Stickoxydpiperidins absorbirten Salzsäuregases.

2,4923 Grm. reines Stickoxydpiperidin ergaben bei diesem Verfahren 4,0920 Grm. der syrupdicken Flüssigkeit; auf 100 Gewichtstheile dieser salzsauren Verbindung kommen mithin 39,09 pC. HCl. Die Formel $Є_5H_{10}N_2Θ$, 2 HCl fordert aber 39,04 pC. Man sieht, dafs die Uebereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten Resultate fast vollständig ist und man kann somit kaum zweifeln, dafs man

es hier in der That mit einer, wenn gleich sehr losen Verbindung von dieser Zusammensetzungsweise zu thun habe. Was nun die Krystalle betrifft, die im ersten Stadium der Absorption gebildet werden, so erscheint es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs ihre Zusammensetzung der Formel $C_5H_{10}N_2O$, HCl entspricht; doch habe ich keine weitere Untersuchung vorgenommen, da ich nicht füglich hoffen konnte, die gleichzeitige Bildung der salzsäurereicheren Verbindung vollständig hintanhalten zu können. Der Versuch der Darstellung eines Platindoppelsalzes hatte keinen Erfolg.

Bis zu diesem Punkte ist das Studium des Stickoxydpiperidins in diesem Augenblicke gediehen; meine nächste Absicht ist nun dahin gerichtet, diesen Körper der Einwirkung recht kräftiger Reductionsmittel zu unterwerfen. Möglicherweise wird hierdurch eine weitergreifende Zersetzung, die sich bis auf das Piperidinmolecul erstreckt, erzielt werden können.

Ueber eine mit dem zweifach-gebromten Brombutylen isomere Verbindung und über die bromhaltigen Derivate des Brombutylens;

von *Caventou* *).

Bekanntlich bilden sich bei der Zersetzung des Amylalkohols durch die Hitze, wenn man den Dampf durch ein rothglühendes Porcellanrohr leitet, verschiedene Kohlenwasserstoffe, unter welchen Reynolds zuerst das Aethylen und

*) Compt. rend. LVI, 646.

das Propylen und Wurtz das Butylen erkannt hat. Ich habe festgestellt, dafs sich hierbei auch etwas Acetylen bildet.

Diese Kohlenwasserstoffe können leicht, indem man sie durch eine Schichte Brom streichen läfst, zu Bromverbindungen umgewandelt werden; während der Bildung der letzteren entsteht auch eine krystallinische, in den flüssigen Bromverbindungen sehr leicht lösliche Bromverbindung, welche 4 Aeq. Brom enthält und die nach meinen Versuchen als ein Substitutionsproduct des Brombutylens zu betrachten wäre. Man isolirt sie in folgender Weise.

Wenn man diese Bromverbindungen der fractionirten Destillation unterwirft, so geht zuerst das Bromäthylen, dann das Brompropylen über; wenn die Temperatur auf 150 bis 155° gestiegen ist und die Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen reichlicher wird, unterbricht man die Destillation. In der Retorte rückständig ist dann eine schwarze dicke, die Augen stark reizende Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten ein schwarzes, einer Ausscheidung von Kohle ähnlich aussehendes Magma sich absetzen läfst. Man trennt diese Ausscheidung von der überstehenden Flüssigkeit, indem man sie auf Leinwand bringt, und man behandelt sie mit siedendem 33grädigem Alkohol. Die siedend filtrirte Lösung läfst bei dem Erkalten eine grofse Menge von Krystallen sich abscheiden, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz weifs erhält.

Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichtlöslich in siedendem Alkohol und in Aether. Ihre Krystallform konnte, weil sie äufserst dünn sind, nicht genauer bestimmt werden. Die Betrachtung unter dem Mikroscop zeigt, dafs die Krystalle lange Nadeln oder Büschel sind. In einer Retorte erhitzt sublimiren sie bei langsamem Steigen der Temperatur theilweise; bei 110° beginnen sie zu schmelzen; zwischen 114 und 115° ist die

Masse vollständig flüssig; bei dem Erkalten gesteht die Flüssigkeit wiederum zu einer krystallinischen Masse, und die Erstarrungstemperatur liegt zwischen 110 und 111°. Aber bei stärkerem Erwärmen zersetzen sich die geschmolzenen Krystalle bei etwa 135 bis 140°, die Flüssigkeit schwärzt sich und es entwickelt sich eine grofse Menge Bromwasserstoffsäure; gegen 190° kommt die Flüssigkeit zum Sieden, und endlich destillirt zwischen 235 und 240° eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten nicht erstarrt; in der Retorte bleibt ein beträchtlicher Rückstand von Kohle.

Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Bromgehaltes ergab für die bei 100° getrockneten Krystalle die Formel $\mathrm{C_4H_6Br_4}$.

Alkoholische Kalilösung entzieht beim Erhitzen mit diesen Krystallen denselben drei Viertel ihres Bromgehaltes, und es bleibt in dem Alkohol eine bromhaltige Substanz von unbestimmter Natur gelöst.

Essigsaures Kali giebt mit den Krystallen keine glatte Einwirkung. Es wird nicht der ganze Bromgehalt hinweggenommen; es bleibt nach dem Versuch eine bromhaltige Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und für welche sich nach den Analysen keine Formel aufstellen liefs. Man findet aufserdem noch dem entstandenen Bromkalium beigemengt ein grauliches, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, welchem nach der Analyse dieselbe Formel, wie dem flüssigen zweifach-gebromten Butylen, zukommt, und welche also vermuthlich eine isomere Modification des letzteren ist. Regnault hatte schon eine ähnliche Modification für das zweifach-gechlorte Aethylen und Sawitsch eine solche für das zweifach-gebromte Aethylen beobachtet.

Da diese Versuche kein Licht auf die wahre Constitution der Bromverbindung werfen, welcher nach den Analysen

die Formel $C_4H_6Br_4$ zukommt, so erschien es von Nutzen, die Eigenschaften dieses Körpers mit denen des zweifach-gebromten Brombutylens zu vergleichen.

Das zu meinen Versuchen erforderliche Brombutylen wurde nach dem im Anfang dieser Mittheilung angegebenen Verfahren dargestellt, durch fractionirte Destillation der schwarzen Flüssigkeit, in welcher sich die kohlige Ausscheidung gebildet hatte, aus der die oben beschriebenen Krystalle erhalten wurden. Das Brombutylen geht nach meinen Versuchen bei der Destillation zwischen 155 und 168° über, unter Entwickelung reichlicher Dämpfe von Bromwasserstoffsäure.

Die zur Darstellung der bromhaltigen Derivate des Brombutylens befolgte Methode war die von Regnault in seinen schönen Untersuchungen über die Flüssigkeit der Holländischen Chemiker und die sich davon ableitenden Substitutionsproducte angegebene.

Es liefsen sich auf diese Art die folgenden Körper erhalten :

1) *Gebromtes Butylen* C_4H_7Br. — Farblose, bei der Destillation zwischen 82 und 92° übergehende Flüssigkeit.

2) *Die Bromverbindung des einfach-gebromten Butylens* $C_4H_7Br.Br_2$. — Schwere ölige Flüssigkeit, die bei der Destillation zwischen 208° und 215° übergeht und sich dabei theilweise unter Ausscheidung von Bromwasserstoffsäure und Kohle zersetzt.

3) *Zweifach-gebromtes Butylen* $C_4H_6Br_2$. — Farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei der Destillation ohne Zersetzung zu erleiden zwischen 140 und 150° übergeht.

4) *Die Bromverbindung des zweifach-gebromten Butylens* $C_4H_6Br_2.Br_2$. — Ein weifser fester krystallinischer Körper, welcher sich an der Luft nicht verändert, und sich bei ge-

wöhnlicher Temperatur, selbst nach sehr langer Zeit, nicht zu verflüchtigen scheint; es ist in Aether und in heifsem Alkohol löslich und krystallisirt bei dem Erkalten der Lösungen wieder. Unter dem Mikroscope betrachtet zeigt es sich in Formen wie Farrenkrautblätter oder in ähnlichen Dendriten wie die des Chlorammoniums. Bei allmäligem Erhitzen in einer Glasröhre verflüchtigt es sich theilweise gegen 120°, aber in dem Mafse, wie die Temperatur höher steigt, schwärzt sich die Masse etwas, und gegen 200°, bei welcher Temperatur der Versuch unterbrochen wurde, beginnt die Bromverbindung sich zu zersetzen, ohne dafs sie vorher zum Schmelzen zu bringen wäre.

Beitrag zur Kenntnifs des Glycocolls;

von *Gustav Baron von Schilling.*

Der rege Eifer, mit welchem von den verschiedensten Seiten her die organische Chemie cultivirt worden, hat nicht allein zu den wichtigsten und interessantesten Entdeckungen neuer eigenthümlicher organischer Substanzen geführt, sondern auch die Nothwendigkeit gelehrt, die Veränderungen, welche ein Körper durch chemische Behandlung mit anderen Substanzen erleiden kann, genau zu studiren, um Anhaltspunkte für die Beurtheilung zu gewinnen, welche rationelle Constitution man einem organischen Körper beizulegen habe. Die überaus grofse Reichhaltigkeit der verschiedenartigsten organischen Verbindungen, und die durch Einwirkung anderer Substanzen auf jene Körper hervorgebrachten Veränderungsproducte, gaben stets Anregung zu

neuen Forschungen, um die bereits errungenen Thatsachen und Beobachtungen mit neuen Wahrnehmungen zu bereichern.

Schon öfters hat das Glycocoll die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, und wir verdanken namentlich der ausführlichen Arbeit von Horsford (diese Annalen LX, 1) die genauere Kenntnifs dieses interessanten Körpers und seiner Salze.

Da, so viel ich weifs, noch keine Versuche angestellt worden sind, den Wasserstoff im Glycocoll durch ein Alkoholradical zu ersetzen, stellte ich zu diesem Behufe Versuche an, weil es mir geeignet erschien, möglicherweise auf diese Art einen tieferen Blick in die Constitution des Glycocolls thun zu können.

Wenngleich ich die begonnene Arbeit noch nicht zum Abschlufs gebracht habe, so theile ich doch hier eine kurze Angabe der hauptsächlichsten von mir erhaltenen Resultate mit, da ich gegenwärtig durch Abhaltungen verhindert bin die Untersuchungen fortzusetzen, dieselben aber, sobald ich dazu komme, weiter fortsetzen werde, um die ferneren Resultate folgen zu lassen.

Um die Einführung des Alkoholradicals zu bewerkstelligen, wurde Glycocoll, welches nach der von Horsford angegebenen Methode durch Zersetzung der Hippursäure mittelst starker Salzsäure dargestellt worden war, in fein zerriebenem Zustande, im Verhältnifs von einem Aequivalent desselben zu einem Aequivalent Jodäthyl und absolutem Alkohol in nicht zu geringer Menge in zugeschmolzener Röhre bei 100° C. im Wasserbad erhitzt. Nach anhaltendem Erhitzen von circa 18 Stunden löste sich die Substanz vollständig. Später erhitzte ich die erwähnte Mischung in zugeschmolzenen Röhren bei 115 bis 120° C. im Paraffinbade, wobei nicht die mindeste Gefahr vorhanden ist, dafs die Röhre durch eine Explosion könnte zertrümmert werden. Bei dieser Tem-

peratur erfolgt die Einwirkung des Jodäthyls auf Glycocoll viel rascher; schon nach etwa 8 Stunden ist sie beendigt, und es sind in der alkoholischen Flüssigkeit wie fein zertheilte ölige Tropfen erkennbar. Beim völligen Erkalten scheiden sich, wenn absoluter Alkohol nicht in allzugrofser Menge angewendet wurde, in dem Flüssigkeitsinhalte längst der Röhrenwandung spiefsige Krystalle aus, die jedoch schon beim Erwärmen der Röhre in der Hand gröfstentheils sich wieder lösen. Die Lösung wurde über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei ich Krystalle erhielt, die in wenig Wasser gelöst und durch Schütteln mit Aether von dem gröfsten Theil des beigemengten Jods gereinigt wurden, denn die auf der wässerigen Lösung schwimmende ätherische Schicht nimmt beim Durchschütteln nur freies Jod auf, nicht aber die organische Substanz. Die so von beigemengtem Jod gereinigte Substanz wurde wiederholt aus wässeriger Lösung über Schwefelsäure im Vacuum umkrystallisirt, ganz rein in schönen wasserhellen Krystallen erhalten, welche dem rhombischen Systeme angehören. Dieser Körper ist nicht allein sehr leicht löslich in Wasser, sondern auch in absolutem Alkohol und in Aether, röthet stark blaues Lackmuspapier, schmeckt salzig und giebt nach Zusatz von etwas Untersalpetersäure mit Amylum die Jodreaction. Beim Erhitzen über der Lampe bräunen und schwärzen die Krystalle sich unter Ausstofsen von Joddämpfen, und zuletzt hinterbleibt Kohle.

Da die Krystalle bei 100° C. unveränderlich ihre Durchsichtigkeit behalten, so wurden sie bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen, welche folgende Zusammensetzung ergab :

I. 0,6222 Grm. lieferten bei der Elementaranalyse mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4760 Grm. Kohlensäure und 0,2463 Grm. Wasser, entsprechend 0,1298 Grm. Kohlenstoff und 0,02736 Grm. Wasserstoff.

II. 0,4977 Grm. lieferten 0,3795 Grm. Kohlensäure und 0,1980 Grm. Wasser, entsprechend 0,1035 Grm. Kohlenstoff und 0,0220 Grm. Wasserstoff.

III. 0,5917 Grm. gaben 0,6031 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,3258 Grm. Jod.

IV. 0,5162 Grm. gaben 0,5241 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,2832 Grm. Jod.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Formel: $G_4H_9N\Theta_2 + JH$, welche verlangt:

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	20,79	20,86	20,79
10 „	Wasserstoff	10	4,33	4,39	4,42
1 „	Stickstoff	14	6,06	—	—
4 „	Sauerstoff	32	13,86	—	—
1 „	Jod	126,88	54,96	55,06	54,86
		230,88	100,00.		

Um die freie Basis darzustellen, wurde eine Probe der beschriebenen Jodverbindung mit Silberoxyd in der Kälte versetzt, bis eine abfiltrirte Probe keine Jodreaction zu erkennen gab, alsdann die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit, welche Silber in grofser Menge gelöst enthielt, über Schwefelsäure unter der Luftpumpe zur Krystallisation hingestellt. Diese krystallisirte Silberverbindung, welche alkalisch reagirt, wurde in Wasser gelöst und das Silber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat, im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Verdunstung gelassen, lieferte die Base in durchscheinenden Kryställchen von alkalischer Reaction; sie gab mit Platinchlorid eine krystallisirbare Verbindung. Zur Darstellung gröfserer Menge der Basis behandelte ich fast den ganzen Rest des dargestellten jodwasserstoffsauren Salzes auf die nämliche Weise mit Silberoxyd, unter Ausfällen des Silbers mit Schwefelwasserstoff; ich liefs mich jedoch durch einen kleinen Versuch, wobei ich durch Eindampfen der

Flüssigkeit schon beim Erkalten derselben kleine Krystalle erhalten hatte, verleiten, die ganze übrige Lösung gleichfalls auf dem Wasserbad einzuengen, in der Hoffnung, so rascher zum Ziele zu gelangen. Aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisirten über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe schon den andern Tag wasserhelle säulenförmige Kryställchen aus, die schwach sauer reagirten und zufolge zweier ausgeführter Analysen Glycocoll waren, woraus erhellt, dafs die Basis bei Anwendung von Wärme in wässeriger Lösung zersetzt wird.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben :

I. 0,4005 Grm. Substanz 0,4702 Grm. Kohlensäure = 0,1282 Grm. Kohlenstoff und 0,2485 Grm. Wasser = 0,0276 Grm. Wasserstoff.

II. 0,4014 Grm. Substanz 0,4700 Grm. Kohlensäure = 0,1282 Grm. Kohlenstoff und 0,2496 Grm. Wasser = 0,0277 Grm. Wasserstoff.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_2	24	32,00	32,02	31,93
H_5	5	6,67	6,94	6,91
N	14	18,67	—	—
O_2	32	42,66	—	—
	75	100,00.		

In Folge dieses Umstandes habe ich eine Analyse der freien Basis noch nicht ausführen, wie auch verschiedene Verbindungen nicht darstellen können; ich gedenke aber, wie bereits erwähnt, diese Lücken bald auszufüllen.

Es ist hier noch zu erwähnen, dafs aus der dunkelrothbraun gefärbten Mutterlauge der ersten Krystallisation der jodwasserstoffsauren Verbindung, als diese auf dem Wasserbad eingedampft und über Schwefelsäure im Exsiccator hingestellt wurde, selbst nach sehr langer Zeit keine Krystallausscheidung erfolgte, sondern sie nur zu einer dicken

zähen Masse gestand. Zur Entfernung der anhaftenden Jodmengen wurde die zähe Masse in Wasser gelöst und mit Aether durchgeschüttelt, dann die ätherische Schicht mittelst einer Pipette entfernt. Diese Operation wurde wiederholt und schliefslich die so gereinigte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Auch nach mehreren Tagen schieden sich keine Krystalle aus; die Lösung gestand gleichfalls nur zu einer sehr dickflüssigen Masse, welche aber, mit absolutem Alkohol versetzt, einen krystallinischen Niederschlag fallen liefs, der sich, unter dem Mikroscop betrachtet, als aus deutlichen Krystallen von rhombischem Habitus bestehend darstellte. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit ungefärbt war, alsdann in kochendem Alkohol gelöst, worin er jedoch schwer löslich ist. Nach dem Erkalten krystallisirt diese Verbindung in langen spiefsigen Krystallen aus, von saurem Geschmack und saurer Reaction.

Zur Analyse wurden 0,3869 Grm. bei 100° getrocknete Substanz verwendet, welche 0,3264 Grm. Jodsilber gaben, entsprechend 0,1763 Grm. oder 45,58 pC. Jod, was der Formel 2 ($Є_2H_5NΘ_2$) + JH entspricht, die 45,66 pC. Jod verlangt und ganz analog dem von Horsford (diese Ann. LX, 16) dargestellten basisch-salzsauren Glycocoll ist.

Durch den gelungenen Versuch, Aethyl an die Stelle eines Atoms Wasserstoff zu substituiren, lag die Voraussetzung nahe, dafs es gleichfalls gelingen müsse, ein anderes Alkoholradical anstatt des Wasserstoffs einführen zu können, und zwar war zu erwarten, dafs durch Substitution des Methyls vielleicht ein dem Sarcosin homologer Körper entstehen werde, wie ferner durch Einführung des Butyls eine dem Leucin homologe Substanz sich bilden könnte.

Zur Erörterung dieser Frage wurde Jodmethyl und Glycocoll zu gleichen Aequivalenten mit absolutem Alkohol in

zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt. Die Einwirkung von Jodmethyl auf Glycocoll geht schneller vor sich, wie diefs der Fall bei Jodäthyl ist; schon nach etwa 7 Stunden ist alles völlig gelöst. Beim Erkalten scheiden sich spiefsige Krystalle in geringer Menge aus, die unlöslich in absolutem Alkohol sind, ja selbst in kochendem Alkohol sich nur wenig lösen. Diesen Umstand benutzte ich zur Reindarstellung dieses Körpers, indem ich die wiederholt mit absolutem Alkohol ausgewaschenen Krystalle in wenig Wasser löste, worin sie leicht löslich sind und dann mittelst absoluten Alkohols fällte. Der so erhaltene weifse Niederschlag besteht aus kleinen Krystallindividuen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen; sie schmecken und reagiren sauer und geben mit Amylum und Untersalpetersäure die Jodreaction.

Wegen zu geringer Menge dieser Verbindung habe ich die Analyse noch nicht ausführen können.

Die von den ausgeschiedenen Krystallen durch Filtration getrennte Flüssigkeit liefert, über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt, Krystalle, welche, durch öfteres Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung gereinigt, schöne durchsichtige wasserhelle rhombische Säulen darstellen. Dieselben reagiren sauer, schmecken salzig und sind sehr leicht löslich in Wasser, wie auch in absolutem Alkohol.

Die Analyse dieser Krystalle lieferte folgende Resultate :

I. 0,4855 Grm. der zwischen Fliefspapier geprefsten Verbindung gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,3645 Grm. Kohlensäure und 0,1858 Grm. Wasser, entsprechend 0,0941 Grm. Kohlenstoff und 0,0206 Grm. Wasserstoff.

0,5877 Grm. gaben 0,5906 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,3198 Grm. Jod.

II. 0,4515 Grm., bei 100° getrocknet, gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,3425 Grm. Kohlensäure und 0,1815 Grm.

Wasser, entsprechend 0,0934 Grm. Kohlenstoff und 0,0202 Grm. Wasserstoff.

0,5450 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,5513 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,2979 Grm. Jod.

Diese Werthe ergeben aber als den einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung des Körpers $C_4H_9NO_2 + JH$, welche Formel verlangt :

	berechnet		gefunden	
			I. zwischen Fliefspapier geprefst	II. bei 100° getrocknet
C_4	48	20,79	20,48	20,69
H_{10}	10	4,33	4,25	4,46
N	14	6,06	—	—
O_2	32	13,86	—	—
J	126,88	54,96	54,41	54,66
	230,88	100,00.		

Zufolge der Analysen betrachte ich vorläufig den durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll erhaltenen Körper als Aethylamidoessigsäure von der Formel

$$\left.\begin{matrix} C(CH_2 \quad O \\ N\left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right\} O$$

und die durch Einwirkung von Jodmethyl auf Glycocoll entstandene Verbindung als Dimethylamidoessigsäure, ausdrückbar durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C(CH_2 \quad O \\ N\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

indem ich mir vorbehalte, später, wenn ich die Arbeit werde beendigt haben, genauer auf die rationelle Constitution einzugehen.

Wiesbaden, den 10. Mai 1863.

Dimorphie und Löslichkeitsverhältnisse des Cholesterins;

von Prof. *Beneke* in Marburg.

Die für die forensische Medicin wichtige Teichmann'sche s. g. *Häminprobe* auf Blut besteht bekanntlich darin, dafs man ein Minimum der auf Blut zu prüfenden Substanz auf einem mikroscopischen Objectgläschen mit Eisessig erhitzt. Sind Blutkörperchen in der Substanz enthalten, so bilden sich unfehlbar nach dem Erkalten der Essigsäure sehr zierliche mikroscopische Nadelkrystalle in der Umgebung des Objects, Krystalle, die in der Regel eine leicht gelbbräunliche Färbung besitzen und schwer mit anderen Krystallen verwechselt werden können.

Die Natur dieser Krystalle ist bis dahin unermittelt. Es liegt auch nicht in meiner Absicht, darüber Mittheilungen zu machen. Nachdem ich jedoch behufs anderweitiger Untersuchungen aus getrocknetem Ochsenblutkuchen (ohne Blutserum) ein Aetherextract von honigweicher Consistenz und gelbgraulicher Farbe gewonnen, und dieses als sehr cholesterinhaltig, bei Behandlung mit Zuckerwasser oder schwacher Kalilösung auch Myelinformen entwickelnd, erkannt hatte, stellte ich mir die Frage, wie sich dieses Extract gegen concentrirte Essigsäure beim Erhitzen verhalte?

Es wurde demnach ein Minimum der Extractmasse auf ein Objectglas gebracht, mit einem Deckgläschen bedeckt, Eisessig zugefügt und über einer Spiritusflamme leicht erhitzt. Das Resultat dieser Behandlung liefs es zweifellos, dafs „Häminkrystalle" auf diesem Wege nicht zu gewinnen seien. Dagegen bildeten sich sofort beim Erkalten der Essigsäure grofse Krystallnadeln in der Peripherie des Präparates, die

in Wasser durchaus nicht, in Alkohol kaum, in Aether leicht löslich waren.

Es war kaum zweifelhaft, dafs diese Krystallnadeln reines Cholesterin oder vielleicht eine essigsaure Cholesterinverbindung seien.

Um darüber Gewifsheit zu erlangen, wurde ganz reines Cholesterin auf einem Objectglase mit einem Deckglase bedeckt, Eisessig hinzugefügt und erhitzt. Das Cholesterin löste sich vollständig. Sofort aber beim Erkalten erschienen die schönsten, seideglänzenden, mikroscopischen Krystallnadeln (sechsseitige Prismen), und es konnte deren Krystallisation unter dem Mikroscope in bester Weise verfolgt werden. Bemerkenswerth erschien dabei, dafs sich beim Erkalten zunächst kugelige Massen bildeten, die dem von mir beschriebenen Myelin *) durchaus ähnelten, aber sehr rasch in die krystallinische Form übergingen.

Derselbe Versuch wurde hierauf im Grofsen wiederholt. Etwa 0,5 Grm. reines Cholesterin wurden mit Eisessig erhitzt. Das Cholesterin löste sich vollständig. Beim Erkalten der Lösung schossen aber rasch die schönsten seideglänzenden Krystallbüschel an, so dafs schliefslich die ganze Lösung eine weiche Krystallmasse bildete. — Durch Decantiren der überschüssigen Essigsäure, so wie durch Trocknen an der Luft und unter einer Glasglocke neben Kalkhydrat wurde die Krystallmasse trocken erhalten. Erhitzt entwickelte die Masse jetzt aber keinen Geruch nach Essigsäure, und in heifsem Alkohol gelöst liefs sie die gewöhnlichen bekannten Krystallformen des Cholesterins wieder erscheinen.

---

*) Siehe Studien über das Vorkommen, die Verbreitung und Function von Gallenbestandtheilen in den thierischen und pflanzlichen Organismen; Giefsen 1862.

Die Löslichkeit des Cholesterins in Eisessig, welche hiermit bewiesen ist, war bisher meines Wissens nicht bekannt. Es ist dieser Versuch aber auch besser, wie jeder andere, geeignet, um die Dimorphie des Cholesterins zu beweisen, auf welche Virchow bereits im XII. Bande seines Archivs für pathologische Anatomie S. 101 aufmerksam gemacht hat.

Die Auffindung der Löslichkeit des Cholesterins in Eisessig führte nun sehr bald zu naheliegenden weiteren Untersuchungen, und diese ergaben, dafs das Cholesterin in gleicher Weise, wie in Eisessig, in Buttersäure, in Valeriansäure, in Capron- und Caprylsäure (in letzteren beiden schon bei gewöhnlicher Temperatur) löslich ist, und daraus in der Form schöner, langer, hexaëdrischer Prismen krystallisirt. In Milchsäure ist das Cholesterin kaum löslich. Oxalsäure und Glycolsäure, die ich aus hier nicht weiter anzugebenden Gründen prüfte, waren ohne Einflufs.

Sehr leicht gelingt es, die bezeichneten Krystalle durch Behandlung zersetzter Ochsengalle mit Eisessig zu erzeugen. Zwei bis drei Tropfen an der Luft zersetzter Galle genügen, um die Krystalle erscheinen zu lassen. Mit frischer Galle gelingt der Versuch nicht.

Auch aus einem ätherischen Gehirnextract (vom Menschen) kann man mit Leichtigkeit durch die angegebene Behandlung mit Eisessig die Cholesterinnadeln erzeugen und zur Anschauung unter dem Mikroscop bringen.

Marburg, den 8. Mai 1863.

Ueber das Zerfallen der Kohlensäure und über die Dampfdichten;

von *H. Sainte-Claire Deville* *).

Ich habe in den letzten sechs Jahren eine Reihe von Aufsätzen veröffentlicht, in welchen ich die Umstände untersucht habe, die die *freiwillige* Zersetzung der Körper beim Erhitzen derselben begleiten. Ich habe vorgeschlagen, diese Erscheinung dann als *Zerfallen (dissociation)* zu bezeichnen, wenn sie theilweise und bei einer niedrigeren Temperatur eintritt, als die ist, bei welcher die Verbindung *durchaus* zerstört oder vielmehr *vollständig* in ihre Elemente zerlegt wird. Die Umwandlung eines zusammengesetzten Körpers in ein Gemisch weniger zusammengesetzter oder einfacher Körper ist eine wahre Aenderung des Zustandes, begleitet von allen den Umständen, unter welchen die Aenderungen des Zustandes vor sich gehen, wenn die Cohäsion allein das Bedingende ist. In der That ist überall, wo Wärmeentwickelung durch Zersetzung statt hat, die Unveränderlichkeit der Temperatur der auf einander einwirkenden oder sich von einander trennenden Substanzen eine nothwendige Bedingung des Vorgangs; es hängt dieser allein ab von der Verbindungswärme oder der latenten Zersetzungswärme. Aber Alles ist dabei constant und geht, was eine Verbindung betrifft, vergleichungsweise wie bei der Condensation der Dämpfe vor sich, auf Grund eines Verlustes an einer unveränderlichen Menge latenter Wärme; und was eine *vollständige* Zersetzung betrifft, wie bei dem Sieden der Flüssigkeiten, auf Grund der Absorption einer gewissen Menge latenter Wärme, die für

---

*) Compt. rend. LVI, 729.

jede zusammengesetzte Substanz eine constante ist. Ich habe das *Zerfallen* oder die Zersetzung unterhalb der fixen Zersetzungstemperatur dem Verdampfen einer Flüssigkeit unterhalb ihres Siedepunktes verglichen, welche Erscheinung nothwendig eine unvollständige sein mufs und für welche, wie weit sie vor sich geht, je nach der Temperatur und dem Mittel, in welchem sie statt hat, wechselt; und ich habe Zerfallungs-Tension die relative, mit der ganzen der Einwirkung der Hitze unterworfenen Masse verglichene Menge eines Körpers genannt, welcher sich in seinem eigenen Dampfe zersetzt.

Ich habe schon das Zerfallen des Wassers bei einer mäfsig erhöhten Temperatur nachgewiesen, unter Scheidung der Elemente desselben mittelst eines Lösungsmittels oder unter Dazwischenkunft einer mechanisch wirkenden Erscheinung. Noch leichter gelingt mir diefs mit der Kohlensäure, wegen des Widerstandes, welchen der Sauerstoff und das Kohlenoxyd, wenn in einer grofsen Masse eines indifferenten Gases vertheilt, ihrer Wiedervereinigung entgegenstellen; es ist von Vortheil für die Strenge meiner Beweisführung, dafs dieses Gas Kohlensäure selbst sein kann.

Ich nehme eine Porcellanröhre, in welche ich eine andere engere und mit Porcellanstücken gefüllte einpasse. Dieser Apparat wird, umgeben von einem mit Thon gut beschlagenen Eisenrohr, auf eine Temperatur erhitzt, welche ich zu etwa 1300° schätze. Man leitet durch ihn einen Strom von ganz reiner Kohlensäure, welche aus einem Entwickelungsapparate kommt, dessen Beschreibung hier keinen Platz finden kann. Die aus dem Apparat ausströmenden Gase läfst man über einer kleinen, mit concentrirter Kalilauge gefüllten Porcellanwanne austreten, in welche lange, oben geschlossene, mit Kalilauge gefüllte Röhren eintauchen, in denen man das Gas aufsammelt und zugleich von der überschüssigen Kohlensäure befreit. Wenn der Apparat die richtige Hitze hat, wird die Kohlensäure,

welche mit einer Geschwindigkeit von 7,83 Liter in der Stunde ihm entströmt, nicht mehr vollständig absorbirt und es sammeln sich zu dieser Zeit 20 bis 30 Cubikcentimeter eines stark explosiven Gasgemisches, welches eine constante Zusammensetzung hat und enthält :

Sauerstoff	30
Kohlenoxyd	62,3
Stickstoff	7,7
	100,0 *).

Leitet man dieselbe Quantität Kohlensäure geradezu durch die Kalilauge in der Wanne, so erhält man in derselben Zeit und in denselben Röhren 1,4 Cubikcentimeter Gas von der Zusammensetzung :

Sauerstoff	14
Stickstoff	86
	100,

was die zufällige Anwesenheit von Stickstoff in den direct aufgesammelten Producten des Zerfallens der Kohlensäure vollkommen erklärt.

Ich bemerke noch, dafs dieser Versuch, so einfach er ist, doch nicht erlaubt, unter Voraussetzung, dafs die Temperatur bekannt sei, die Zerfallungs-Tension der Kohlensäure für diese Temperatur zu berechnen, denn ein Theil der von einander getretenen Gase konnte sich während des Erkaltens wieder vereinigen.

Ich will hier die wichtigen Versuche besprechen, welche neuerdings Pebal **) und dann Wanklyn und Robinson ***) kennen gelehrt haben.

---

*) Im Mittel mehrerer übereinstimmender Versuche.

**) Diese Annalen CXXIII, 199.

***) Wanklyn und Robinson (Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 177; Compt. rend. LVI, 547) stellten Versuche über die Diffusion von Dämpfen, als Mittel zur Unterscheidung zwischen scheinbaren

Pebal erhitzt Salmiak in einem sinnreich combinirten und überall von einem Wasserstoffstrom durchstrichenen Apparat. Eine durch einen Asbestpfropf *) gebildete poröse Schweidewand theilt den ganzen Apparat in zwei Hälften und ermöglicht, dafs man in der einen Hälfte das Auftreten von Chlorwasserstoffsäure (ohne Zweifel nur in geringer Menge, da nur Lackmuspapier als Reagens angewendet wurde) und in der anderen Hälfte das Auftreten von Ammoniak constatiren kann. Der Salmiak wurde also bei einer Temperatur von 400 bis 500^0 (nach meiner Schätzung) durch Diffusion

---

und wirklichen Dampfdichten, in der Art an, dafs sie die Anwendung poröser Scheidewände vermieden, weil diese (z. B. der Asbest bei Pebal's Versuch über das Zerfallen des Salmiaks beim Verdampfen) in höherer Temperatur auf die zu diffundirenden Substanzen zersetzend einwirken und so das Resultat unsicher machen können. Sie lassen die Diffusion durch kurze Röhren vor sich gehen. Die Substanz, deren Dampf durch einen Diffusionsversuch geprüft werden soll, bringen sie in einen etwa 500 Cubikcentimeter fassenden Glaskolben, dessen etwa 10 Millimeter weiter Hals in einen Raum gesteckt ist, durch welchen das Gas, in das der Dampf diffundiren soll, in langsamem Strome geleitet wird; der ganze Apparat wird während der Dauer des Versuches in einem Luftbad auf einer über dem Verdichtungspunkt der zu diffundirenden Dämpfe liegenden Temperatur erhalten; nach angemessen langer Dauer des Versuchs wird der Inhalt des Kolbens analysirt um zu sehen, ob durch die Diffusion eine Veränderung in der Zusammensetzung der zur Untersuchung genommenen Substanz bewirkt worden war. In der That ergab sich, dafs durch Diffusion des Dampfs von wasserhaltigem Schwefelsäurehydrat in atmosphärische Luft vorzugsweise leichterer Wasserdampf wegging und das in dem Kolben Rückständige dann aus Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure bestand; und bei der Diffusion des von Phosphorsuperchlorid gelieferten Dampfes in Kohlensäuregas ging freies Chlor in dieses über, und das in dem Kolben Rückständige enthielt Phosphorchlorür.

D. R.

*) Der Salmiak greift, wie ich gefunden, den Asbest bei niedriger Temperatur nicht an, und Wanklyn und Robinson's Kritik des Pebal'schen Verfahrens ist somit nicht begründet.

zersetzt: Pebal hat diefs durch eine scharfsinnige Anwendung der bewundernswürdigen Methoden Graham's dargethan. — Wanklyn und Robinson haben sich ebenso auf Diffusionserscheinungen gestützt, um mit ganz anders eingerichteten Apparaten das Phosphorsuperchlorid und die gewöhnliche Schwefelsäure zu zersetzen.

Diese Versuche sind an sich unbestreitbar; aber ich halte die Folgerungen, welche man aus ihnen gezogen hat, nicht für richtig. Ich werde sie in der Sprache, welche Graham selbst in die Wissenschaft eingeführt hat, erklären.

Wenn man zweifach-schwefelsaures Kali oder Alaun der Diffusion unterwirft, so können sich diese Körper, deren Existenz bei gewöhnlicher Temperatur gewifs unbestreitbar ist, nicht in einer unbegrenzten Menge Flüssigkeit verbreiten, ohne Zersetzung zu erleiden, weil die Schwefelsäure und das schwefelsaure Kali, die schwefelsaure Thonerde und das schwefelsaure Kali ein verschiedenes Diffusionsvermögen haben. Die verschiedenen Abtheilungen des Graham'schen Diffusionsapparates enthalten in der That Salze von wechselnder Zusammensetzung; der Alaun und das zweifach-schwefelsaure Kali werden durch Diffusion zersetzt. Es wirkt hier somit eine wahre *Kraft*, welche die Scheidung der Bestandtheile bewirkt und die (denn sie ist beträchtlich) in der Erklärung der von Pebal und Wanklyn u. Robinson beschriebenen Erscheinungen nicht vernachlässigt werden dürfen. Dieselbe Betrachtungsweise ist in der That für den Fall anwendbar, dafs Dämpfe, deren Bestandtheile ein verschiedenes *Diffusions-* oder *Transpirations*vermögen besitzen, in Gase diffundiren. Das neue, durch Graham eingeführte Zersetzungsmittel ist in der That ein so kräftiges, dafs man jetzt nicht mehr die unter seinem Einflufs vor sich gehenden Zersetzungen als *freiwillige* betrachten kann. Es beweisen

diese keineswegs, dafs der Salmiak, die Schwefelsäure, das Phosphorsuperchlorid *in ihrem eigenen Dampfe* bei den von jenen Forschern angewendeten Temperaturen zersetzbar seien. Marignac's Versuche haben bezüglich der Schwefelsäure viel mehr Beweiskraft, aber sie zeigen auch, dafs diese Zersetzung nur sehr schwach ist.

Cannizzaro und H. Kopp *) sind die ersten, welche gestützt auf meine Versuche über das Zerfallen zu zeigen

*) Ich habe (diese Annalen CV, 393) daran erinnert, dafs Bineau und Gerhardt schon früher die Ansicht ausgesprochen hatten, die scheinbare Dampfdichte eines Körpers könne in Wirklichkeit die Dichte eines Gemenges von Zersetzungsproducten sein, in welche der untersuchte Körper bei der Verflüchtigung zerfällt. Unabhängig von Cannizzaro und mir hat auch Kekulé (diese Annalen CVI, 143) die Ansicht ausgesprochen, es möchten die dem Typus $NH_3 + HCl$ zugehörenden Substanzen bei dem Verflüchtigen zu zwei gas- oder dampfförmigen Körpern zerfallen, die bei Temperaturerniedrigung sich wieder vereinigen; und er erinnerte, als an ein ein solches Zerfallen mit Sicherheit beweisendes Beispiel, an das Teträthylammoniumjodid, das beim Erhitzen zu Triäthylamin und Jodäthyl zerfällt, welche beiden Körper zu gesonderten Schichten überdestilliren aber sich dann bald wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen, so dafs es den Anschein haben kann, als ob diese Verbindung ohne Zersetzung flüchtig sei (vgl. diese Annalen LXXVIII, 259). Was der Erklärung abnormer Dampfcondensationen durch die Annahme, man habe nicht die Dichtigkeit eines unzersetzten Dampfes sondern die seiner Zerfallungs-Producte bestimmt, ferner noch Wahrscheinlichkeit gab, war, dafs sie sich nicht etwa blofs für Fälle, nach welchen eine Condensation auf 8 Vol. statthaben soll, sondern auch für andere anwendbar zeigte; ich erinnere an das carbaminsaure Ammonium, welchem nach H. Rose's und Bineau's übereinstimmenden Ermittelungen der Dampfdichte für die Formel $ӨN_2H_6Ө_2$ eine Condensation auf 12 Vol. zukäme, gerade so wie wenn es beim Verdampfen zu $ӨӨ_2$ (4 Vol.) und 2 NH_3 (8 Vol.) zerfiele. — Ohne dafs diefs über das Thatsächliche, ob und in welchen Fällen abnorme Dampfcondensationen nur scheinbar seien und auf dem Zerfallen der betreffenden Verbindungen beruhen, entschiede, darf man vielleicht doch in Zweifel ziehen, ob wirklich die Zersetzung von

suchten, dafs selbst die complicirtest zusammengesetzten Dämpfe niemals eine Condensation von 1 Aequivalent auf 8 Volume repräsentiren können. Ich mufs zunächst bemerken, dafs die Zahl der hierhergehörigen Substanzen jetzt eine

---

Verbindungen durch Diffusion ihrer Lösungen in überstehende Flüssigkeit und die Zersetzung von Dämpfen durch das ungleiche Diffusionsvermögen der in ihnen anzunehmenden Bestandtheile so vergleichbare Vorgänge seien, wie Deville diefs hinstellt; man darf allerdings fragen, ob überhaupt eine Zersetzung von Dämpfen durch den genannten Umstand anzunehmen sei, oder ob es nicht in der That gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich habe, in der ungleichen Diffusion verschiedener Substanzen aus dem Dampf Eines Körpers einen Beweis dafür zu sehen, dafs dieser Körper einer vorausgegangenen Zersetzung zu jenen Substanzen unterworfen war. Bei der Zersetzung von Verbindungen bei Diffusion der Lösungen derselben in eine Flüssigkeit ist die chemische Natur der letzteren und wohl die Affinität derselben zu den Bestandtheilen der Verbindung von Einflufs; es ist wahrscheinlich, dafs hier erst eine Zersetzung der Verbindung durch die Flüssigkeit stattfindet und diese Zersetzung sich in der ungleichen Diffusion der ausgeschiedenen Substanzen kund giebt. Die Geschwindigkeiten, mit welchen sich verschiedene Gase durch enge Oeffnungen in ein anderes Gas verbreiten, hängen aber ab von den specifischen Expansivkräften respect. den Dichtigkeiten der Gase, und es ist — wenn es sich um Gase handelt, die unter den Versuchsumständen sich nicht zu Verbindungen nach bestimmten Proportionen vereinigen — nicht nachgewiesen, dafs die chemische Natur der Gase von Einflufs auf die Geschwindigkeit sei, mit welcher sie sich in einander verbreiten; nur wo der Uebergang der Gase durch lange enge Röhren statt hat und die Hindernisse, welche die Wandungen der Kanäle der Bewegung der Gase entgegensetzen, mit in Betracht kommen, zeigt sich ein Einflufs der chemischen Natur der Gase. Es erinnert etwas an die Annahme der prädisponirenden Verwandtschaft, wenn man annimmt, dafs aus einer dampfförmigen Verbindung Bestandtheile sich im freien Zustand ausscheiden lediglich auf Grund einer Verschiedenheit im physikalischen Verhalten, die erst für sie existirt, wenn sie den freien Zustand wirklich angenommen haben, aber nicht so lange sie in einer chemischen Verbindung enthalten sind.

Kp.

so beträchtliche ist, nach neuen Versuchen welche Troost und ich nächstens veröffentlichen werden, dafs es kaum mehr als logisch erscheint, nun die experimental festgestellten Thatsachen darauf hin als unzulässig zurückzuweisen, weil alle eine Condensation auf 8 Volume repräsentirenden Körper als unter den Umständen, wo ihre Dampfdichte bestimmt wird, zersetzt zu betrachten seien. Es wird aufserdem diese Betrachtungsweise gefährlich, wenn sie nur dazu dient, Vermuthungen über die atomistische Constitution der chemischen Verbindungen zu unterstützen. Ich habe es defshalb für nöthig gehalten, bezüglich dieses Gegenstandes einen allen Zweifel heben Versuch anzustellenden.

In einen äufserlich mittelst Quecksilberdampf unveränderlich auf 350° erhitzten Raum bringe ich ein Luftthermometer, welches sich bald mit den Wandungen in Gleichgewicht setzt. Dann lasse ich rasch, durch zwei von einander gesonderte Röhren, mit gleicher Geschwindigkeit einerseits Chlorwasserstoffgas und andererseits Ammoniakgas einströmen. In dem Augenblick, wo die Gase sich vereinigen, strömt Luft mit Heftigkeit aus dem Luftthermometer, was eine rasche Temperaturerhöhung anzeigt; und wenn man die Röhre des Thermometers in dem Augenblicke schliefst, wo die Entwickelung von Dämpfen hinreichend reichlich ist, so ergiebt sich, dafs die Temperatur des Raumes bis auf 394,5° gestiegen war, obgleich die Wandungen desselben durch die sie umspülenden Quecksilberdämpfe einer stetigen Abkühlung auf 350° ausgesetzt waren.

Also erleidet nicht blofs der Salmiak bei 394,5° keine Zersetzung, sondern seine Bestandtheile vereinigen sich bei dieser Temperatur unter einer Wärmeentwickelung, welche ohne Zweifel viel beträchtlicher ist, als es die oben angeführten Zahlen vermuthen lassen möchten. Nun haben wir bei Bestimmung der Dampfdichte des Salmiaks bei 350°, im Queck-

silberdampf, dieselbe = 1,00 gefunden, während die für eine Condensation auf 8 Volume sich theoretisch berechnende Dampfdichte 0,93 ist.

Dieser Versuch zeigt, wie man vorsichtig sein mufs, bevor man die Resultate der Erfahrung als unzulässig zurückweist, weil sie mit atomistischen Theorieen in Widerspruch stehen, welche gewifs als Führer auf neuen Bahnen der Wissenschaft vortrefflich sind, die man aber, wie die Geschichte ihrer Wandlungen lehrt, doch nur als wesentlich vorübergehende anzusehen hat.

Ich werde in einer demnächstigen Mittheilung, in meinem und Troost's Namen, die Resultate einer grofsen Experimentaluntersuchung über die Dampfdichten veröffentlichen, deren Endergebnifs ist, die in die Wissenschaft durch Gay-Lussac, Dumas, Mitscherlich und Cahours eingeführten grofsen Thatsachen noch mehr zu verallgemeinern.

Analysen von Föhren- und Fichtenholz nebst Streu und Erde aus dem Forstbezirke von Kloster Heilsbronn bei Ansbach;

von *L. Roesler.*

Föhrenholz. — 100 Grm. des lufttrockenen Holzes verlieren bei 100° C. 19,972 Wasser und liefern 0,7385 Asche; in 100 Theilen derselben sind enthalten :

Kalk	20,8360	30,5998	nach Abzug von Kohlensäure, Sand und Kohle.
Kali	10,3551	15,2075	
Natron	3,9343	5,7779	
Chlornatrium	1,4390	2,1134	
Magnesia	4,4335	6,5111	
Manganoxyduloxyd . .	5,5613	8,1673	
Phosphors. Eisenoxyd .	6,4028	9,4034	
Eisenoxyd	3,4060	5,0020	
Schwefelsäure	3,5201	5,1696	
Kieselsäure	8,2037	12,0480	
Kohlensäure . . .	24,9016	—	
Sand und Kohle . . .	7,0072	—	
	100,0000	100,0000.	

Föhrenstreuasche.

Kalk	1,6001	12,8499	nach Abzug von Kohlensäure, Sand und Kohle.
Kali	0,1004	0,8957	
Natron	0,4743	3,8366	
Chlornatrium	0,0967	0,7759	
Magnesia	0,6045	4,8599	
Manganoxyduloxyd . .	1,3909	11,7626	
Phosphors. Eisenoxyd .	0,4289	3,4428	
Eisenoxyd	1,7779	14,2669	
Schwefelsäure	0,2329	1,8699	
Kieselsäure	5,6364	45,4398	
Kohlensäure	0,1187	—	
Sand und Kohle . . .	87,5383	—	
	100,0000	100,0000.	

Verluste von 2,359 und 1,657 pC. bei den Analysen der beiden Holzaschen wurden, um nach Abzug von Kohlensäure, Sand und Kohle runde Zahlen zu bekommen, im Verhältnifs auf die einzelnen Bestandtheile berechnet; eben so wurde bei den Analysen der Streuaschen verfahren.

Erde vom Bestande der Föhren.

In 100 Theilen bei 100° C. getrockneter Erde sind enthalten :

anorganische Bestandtheile 97,14	in Salzsäure löslich 3,798		Kali	0,208
			Natron	0,267
			Kalk	0,306
			Magnesia	0,250
			Thonerde	0,735
			Eisenoxyd	0,727
			Manganoxyduloxyd	0,341
			Schwefelsäure	0,408
			Phosphorsäure	0,261
			Kieselsäure	0,237
	in Salzsäure unlöslich 93,342	durch concentrirte Schwefelsäure aufschliefsbar	Kali	0,084
			Natron	0,029
			Kalk	0,103
			Thonerde	3,020
			Eisenoxyd	0,327
			Manganoxyduloxyd	0,028
			Phosphorsäure	—
		durch Säuren unzersetzbar	Kali	0,615
			Natron	0,493
			Kalk	0,517
			Thonerde	2,643
			Eisenoxyd	0,178
			Kieselsäure	77,326
				89,103
organische Bestandtheile 2,86				
100,00.				

Aufserdem wurden in 100 Theilen bei 100° C. getrockneter Erde 0,835 Kohlensäure und 0,016 Chlor gefunden, so dafs die Zusammenstellung der einzelnen Analysen folgende Zahlen ergiebt :

Kali	0,907
Natron	0,772
Chlornatrium	0,029
Kalk	0,926
Magnesia	0,250
Thonerde	6,398
Eisenoxyd	1,232
Manganoxyduloxyd	0,369
Schwefelsäure	0,408
Phosphorsäure	0,261
Kohlensäure	0,835
Kieselsäure	77,563
organische Bestandtheile	2,860
	92,810.

Ferner sei noch bemerkt, dafs 100 Grm. der lufttrockenen Erde bei 100° C. 1,196 Grm. Wasser verlieren, und dafs Wasser aus 100 Theilen der lufttrockenen Erde 0,127 anorganische Bestandtheile und 0,298 organische Bestandtheile auflöst.

Fichtenholz.

100 Grm. des lufttrockenen Holzes verlieren bei 100° C. 14,515 Wasser und liefern 1,1093 Grm. Asche; in 100 Theilen derselben sind enthalten :

Kalk	15,7143	21,9845	nach Abzug von Kohlensäure, Sand und Kohle.
Kali	6,1363	8,5847	
Natron	8,5432	11,9525	
Chlornatrium	0,5326	0,7451	
Magnesia	1,2076	1,6894	
Manganoxyduloxyd	10,9065	15,2583	
Phosphors. Eisenoxyd	11,5277	16,1274	
Eisenoxyd	5,0298	7,0367	
Schwefelsäure	7,2017	10,0753	
Kieselsäure	4,6790	6,5461	
Kohlensäure	22,7951	—	
Sand und Kohle	5,7262	—	
	100,0000	100,0000.	

Fichtenstreuasche.

Kalk	3,0570	8,7078	nach Abzug von Kohlensäure, Sand und Kohle.
Kali	1,0334	2,9936	
Natron	4,1450	11,7499	
Chlornatrium	0,1973	0,5621	
Magnesia	0,9341	2,6607	
Manganoxyduloxyd	4,0653	11,5799	
Phosphors. Eisenoxyd	1,1867	3,3863	
Eisenoxyd	2,5912	7,3809	
Schwefelsäure	1,3834	3,9415	
Kieselsäure	16,5132	47,0373	
Kohlensäure	0,0153	—	
Sand und Kohle	64,8781	—	
	100,0000	100,0000.	

Die Holzaschen wurden in der Weise dargestellt, dafs ein etwa 5'' hoher Querschnitt des Stammes sammt Rinde durch Hobeln zerkleinert wurde und die erhaltenen Späne auf flachen Eisenschalen, über welchen zur Beförderung des Luftzuges Lampencylinder angebracht waren, verbrannt wurden; die so erhaltene Asche wurde dann auf Platinschalen in einen Muffelofen gebracht und mehrere Stunden lang einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt; in ähnlicher Weise wurde auch die Streuasche erhalten.

Erde vom Bestande der Fichten.

In 100 Theilen bei 100° C. getrockneter Erde sind enthalten :

anorganische Bestandtheile 95,68	in Salzsäure löslich 4,326		Kali	0,521
			Natron	0,265
			Kalk	0,407
			Magnesia	0,196
			Thonerde	0,932
			Eisenoxyd	1,204
			Manganoxyduloxyd	0,213
			Schwefelsäure	0,162
			Phosphorsäure	0,170
			Kieselsäure	0,216
	in Salzsäure unlöslich 91,354	durch concentrirte Schwefelsäure aufschliefsbar	Kali	0,027
			Natron	0,015
			Kalk	0,106
			Thonerde	2,965
			Eisenoxyd	0,432
			Manganoxyduloxyd	0,018
			Phosphorsäure	0,013
		durch Säuren unzersetzbar	Kali	0,857
			Natron	0,208
			Kalk	0,606
			Thonerde	1,875
			Eisenoxyd	0,326
			Kieselsäure	76,749
				88,483
organische Bestandtheile 4,42				
100,00.				

In 100 Theilen bei 100° C. getrockneter Erde wurden ferner gefunden 3,826 Kohlensäure und 0,098 Chlor.

Die Zusammenstellung der einzelnen Analysen ergiebt folgende Zahlen :

Kali	1,405
Natron	0,403
Chlornatrium	0,161
Kalk	1,119
Magnesia	0,196
Thonerde	5,772
Eisenoxyd	1,962
Manganoxyduloxyd	0,231
Schwefelsäure	0,162
Phosphorsäure	0,183
Kohlensäure	3,826
Kieselsäure	76,965
organische Bestandtheile	4,420
	96,805.

100 Grm. der lufttrockenen Erde verlieren bei 100° C. 1,986 Grm. Wasser.

Wasser löst aus 100 Theilen der lufttrockenen Erde 0,0978 anorganische Bestandtheile und 6,306 organische Bestandtheile.

Die Analysen der beiden Streuaschen wurden im chemischen Laboratorium zu Erlangen unter Leitung des Herrn Prof. v. Gorup-Besanez gemacht, die übrigen Analysen im chemischen Laboratorium zu Göttingen vollendet.

Ueber die inactiven Camphersäuren;

von *J. Chautard* *).

Ich habe vor einigen Jahren die Eigenschaften einer aus der Matricaria erhaltenen Campherart kennen gelehrt, welche

*) Compt. rend. LVI, 698.

sowohl bezüglich der physikalischen als der chemischen Eigenschaften mit dem Campher aus Japan identisch ist, aber die wesentliche Eigenthümlichkeit zeigt, dafs sie die Polarisationsebene des Lichtes genau eben so stark nach *links* dreht, wie der gewöhnliche Campher nach rechts. Diese beiden Campherarten geben, nach gleichen Gewichten gemischt, einen optisch vollkommen inactiven Campher, welcher zu ihnen in der Beziehung steht, wie die Traubensäure zu den zwei optisch sich entgegengesetzten Weinsäuren. Ich habe ferner angegeben, dafs man durch Behandlung des linksdrehenden und des optisch inactiven Camphers mit Salpetersäure Camphersäuren erhält, welche dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften haben, wie die gewöhnliche rechtsdrehende Camphersäure. Doch zeigen diese verschiedenen Säuren in optischer und krystallographischer Beziehung Unterschiede derselben Art, wie die, welche die von Pasteur so gut untersuchten verschiedenen Weinsäuren von einander verschieden sein lassen.

Von den zwei neuen Reihen, welche ich entdeckt habe, besteht also jede aus drei Gliedern : dem optisch rechtsdrehenden, dem optisch linksdrehenden, und dem der Traubensäure entsprechenden oder *in Folge der Vereinigung der beiden ersteren* optisch inactiven. Es blieb noch übrig, das vierte Glied : das *seiner Constitution nach* inactive, zu finden; auf diese Substanz möchte ich hier aufmerksam machen, und zugleich auch will ich bezüglich der der Traubensäure entsprechenden Camphersäure oder *Paracamphersäure*, auf welche ich bisher nur hingewiesen habe, hier die Darstellungsweise und die Eigenschaften mittheilen.

Camphersäure, welche in Folge der Vereinigung der optisch entgegengesetzten Camphersäuren inactiv ist; Paracamphersäure oder der Traubensäure entsprechende Camphersäure. — Diese Säure erhält man entweder durch directe Oxydation

des der Traubensäure entsprechenden Camphers, oder durch Zusammenbringen der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Camphersäure nach gleichen Gewichten. Die nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Säuren zeigen nicht den geringsten Unterschied. Mischt man concentrirte alkoholische Lösungen der beiden optisch-entgegengesetzten Säuren, so entsteht sofort ein reichlicher weifser Niederschlag und zugleich findet eine erhebliche Temperaturerhöhung statt; bei einem meiner Versuche stieg die Temperatur um mehr als 30° über die der Umgebung.

Die Paracamphersäure ist weit weniger löslich als die genannten isomeren Säuren; 100 Th. Alkohol lösen von ihr 33 Th., 100 Th. Aether 28 Th., 100 Th. Wasser nur 1 Th., und in Chloroform ist sie noch weniger löslich.

Abgesehen von diesen Verschiedenheiten in der Löslichkeit und ihrer vollständigen Wirkungslosigkeit auf das polarisirte Licht zeigt die Paracamphersäure grofse Aehnlichkeit mit den beiden optisch-activen Camphersäuren; sie hat dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Sättigungsvermögen für Basen. Sie ist schwieriger in Krystallen zu erhalten; diese gehören indessen dem schief-rhombischen System an und zeigen keine Spur von Hemiëdrie.

Die paracamphersauren Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich in Wasser und nicht krystallisirbar. Der paracamphersaure Baryt scheidet sich in Form kleiner prismatischer Nadeln aus und erfordert etwa 10 Th. Wasser zur Lösung.

Läfst man ein Gemische von 10 Th. Paracamphersäure, 20 Th. wasserfreiem Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure langsam kochen, so erhält man einen Rückstand, der auf Zusatz von Wasser eine ölige Substanz abscheidet. Diese sehr zähe, eigenthümlich riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit wird durch die Wärme zu *Paracamphersäure-Aether*

und wasserfreier Paracamphersäure zersetzt. Diese beiden Körper können mittelst siedenden Alkohols von einander getrennt werden; aus der Lösung scheidet sich bei dem Erkalten derselben die wasserfreie Säure aus, während der Aether gelöst bleibt und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Wasser ausgeschieden werden kann.

Die wasserfreie Säure krystallisirt — bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel, von welchem 100 Th. etwa 25 Th. lösen — in kleinen Nadeln. 100 Th. Aether halten 4 Th. und 100 Th. Alkohol nur $1^1/_2$ Th. in Lösung. Die Zusammensetzung und die Krystallform sind gerade so, wie bei der rechtsdrehenden und der linksdrehenden wasserfreien Säure.

Der Paracamphersäure-Aether ist ein farbloses, stark riechendes Oel; er kommt bei 270 bis 275° ins Sieden; sein spec. Gewicht ist bei 15° = 1,03.

Der Constitution nach optisch inactive Camphersäure. — Behandelt man den Paracamphersäure-Aether mit siedender concentrirter Kalilösung, so zerfällt derselbe zu Alkohol und einer inactiven Säure, welche von der zur Darstellung des Aethers angewendeten verschieden ist. Diese Säure ist nämlich pulverförmig, unkrystallisirbar, fast ganz unlöslich in den verschiedenen gewöhnlich als Lösungsmitteln angewendeten Flüssigkeiten. Sie bildet mit den Alkalien nichtkrystallinische Verbindungen; die mit dem Ammoniak gebildete ist sehr löslich und zersetzt sich beim Concentriren der Lösung. Diese Säure ist schmelzbar und sublimirt unter Verlust von Wasser, während ein anderer Theil sich zersetzt. Sie besitzt kein Rotationsvermögen, so viel sich bei Anwendung einer Lösung in Chloroform in einer 500 Millimeter langen Röhre urtheilen liefs. Sie enthält nach zwei Analysen :

Kohlenstoff	59,7 pC.;	58,9 pC.
Wasserstoff	8,6 „	8,1 „ .

Als ich früher die Inactivität des Camphers gewisser Labiaten nachwies, sowohl an dem von mir aus Garten-Lavendel dargestellten Campher als mittelst einiger Gramme dieses Products, welche ich Hrn. Biot verdankte, fragte ich mich, ob diese Unwirksamkeit auf der eigenthümlichen Natur der Molecule beruhe oder auf der Vereinigung zweier Substanzen von entgegengesetztem Rotationsvermögen, eines rechtsdrehenden und eines linksdrehenden Camphers, welche nach gleichen Mengen zusammentretend eine optisch unwirksame Verbindung geben würden. Die Umwandlung des Lavendelcamphers zu Camphersäure hat mir, wie ich glaube, diese Frage zu beantworten gestattet; die so erhaltene Säure war mit der in der oben angegebenen Weise direct erhaltenen vollkommen identisch.

Die Wissenschaft ist also jetzt im Besitze von zwei neuen Substanzen, dem Campher und der Camphersäure, welche ein auffallendes Beispiel für die Existenz solcher Modificationen bieten, wie sie Pasteur durch seine Entdeckungen bezüglich der Weinsäure kennen gelehrt hat.

Wer ist der erste Entdecker der Eigenschaft der Dammerde, Mistjauche und Salze zu binden?;

von *F. Mohr.*

H. S. Thomson und Huxtable machten vor 1850 die Beobachtung, dafs Mistjauche bei Berührung mit Lehmboden ihre Farbe und ihren Geruch verliert, und Thomson gab

an, dafs Ammoniak unter gleichen Verhältnissen aus seinen Lösungen verschwinde, indem es dem Wasser entzogen und von der Erde absorbirt wird.

„Thomas Way veröffentlichte im Jahre 1850 in dem Journal of the royal agricultural Society of England No. XXV, p. 313 uuter dem Titel : „On the power of soils to absorb manure“ eine Reihe der merkwürdigsten und für die practische und theoretische Landwirthschaft folgenreichsten Versuche, durch welche er den Beweis führte, dafs gewisse Bestandtheile des Düngers, wenn sie im löslichen Zustande mit Ackererde in Berührung gebracht werden, ihre Löslichkeit verlieren und sich mit dem Boden in eigenthümlicher Weise verbinden“. Worte Liebig's im CV. Bd. dieser Annalen S. 109. An derselben Stelbe giebt Liebig (1858) ausführlichen Bericht über seine Versuche über die Verschluckungsfähigkeit der Dammerde gegen eine Reihe von Salzen. Sie sind eine Erweiterung und Bestätigung der Versuche Way's, welcher schon caustisches, kohlensaures, schwefelsaures, salpetersaures Ammoniak, Chlorammonium, Kali, Natronsalze, Kalk- und Magnesiasalze in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen hatte.

Demnach gelten Thomson, Huxtable, Way und Liebig als die Entdecker und Begründer der Lehre von der Unlöslichkeit der Düngerstoffe in der Dammerde; und es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs dieselben wirklich Entdecker dieser Eigenschaften sind; aber sie sind nicht die ersten, sondern dieser ist, so weit ich bis jetzt gefunden habe,

Joh. Ph. Bronner,

der berühmte Oenologe, früher Apotheker, und jetzt noch in ehrenvollem Alter zu Wiesloch bei Heidelberg lebend. Zum Beweise führe ich die betreffenden Stellen aus dessen „Weinbau in Süddeutschland, Heidelberg bei Winter, 1836“ wörtlich an. Im dritten Hefte S. 44 heifst es :

„§ 72. Man fülle eine Bouteille, die an ihrem „Boden ein kleines Loch hat, mit feinem Flufssande „oder halbtrockener gesiebter Gartenerde an. In diese „Bouteille giefse man allmälig so lange dicken und „ganz stinkenden Mistpfuhl, bis die ganze Masse durch- „drungen ist; die aus der unteren Oeffnung hervor- „kommende Flüssigkeit wird fast geruchlos und farblos „erscheinen und die Eigenschaften des Pfuhls ganz „verloren haben“.

Er führt nun ferner die Beispiele an, dafs Brunnen, neben Mistbehältern liegend, nicht verdorben seien, und dafs das unreine Seinewasser, durch einen porösen Sandstein durchgedrungen, ein klares, ziemlich geschmack- und geruchloses Wasser gebe. Er fährt nun fort :

„§ 73. Diese wenigen Beispiele beweisen hin- „reichend, welche Fähigkeiten die Erden, selbst Sand „und Sandsteine, besitzen, die extractiven Theile anzu- „ziehen und völlig aufzunehmen, *ohne sie wieder durch „das nachrückende Wasser loszulassen; selbst die auf- „löslichen Salze werden aufgenommen, und nur ein „geringer Theil durch nachrückendes Wasser ab- „gespült*“.

Hier sind nun, im Jahre 1836, also vier Jahre vor dem ersten Erscheinen von Liebig's Agriculturchemie und vierzehn Jahre vor dem Aufsatz von Thomas Way, die Grundzüge der Lehre von der Absorptionsfähigkeit des Bodens gegen Jauche und Salze deutlich ausgesprochen, in Betreff der Jauche durch einen Versuch belegt, und in Betreff der Salze sich wohl auch auf Versuche stützend, die aber in dem für practische Weinbauer bestimmten Werke nicht mitgetheilt sind. Dafs Bronner die Bedeutung der

Entdeckung richtig aufgefafst habe, geht aus seinen Schlufsfolgerungen hervor, welche ganz genau dieselben sind, die jetzt aus den Versuchen von Way und Liebig gezogen werden. Er fährt fort :

„§ 74. Ich glaube also durch die beigefügten „Thatsachen hinreichend bewiesen zu haben, dafs die „Wirkung des Düngers nicht so weit eingehe, als „manche glauben, sondern dafs sie näher dem Bereiche „der Oberfläche stehe, als der Sohle des Bodens“.

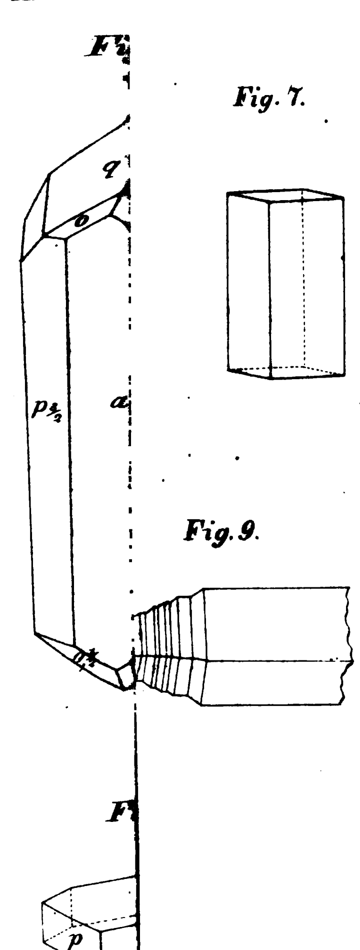
Diefs ist genau die heutige Erklärung der Kleemüdigkeit.

Indem ich nicht entfernt daran denke, die Eigenthümlichkeit der Entdeckung den erstgenannten Männern zu verkleinern, so fordert es doch die Gerechtigkeit, dafs frühere Verdienste nicht mit Stillschweigen übergangen werden, und dafs die „Priorität“ der Entdeckung dem wirklichen Entdecker gerettet werde. Ich habe das Zutrauen zu den betr. englischen Journalen, dafs sie dieser Notiz in Uebersetzung eine Stelle einräumen werden, so wie sie hier in dem Journale des Prof. v. Liebig zuerst erscheint.

Coblenz, den 16. Mai 1863.

Ausgegeben am 13. Juli 1863.

Annalen d



ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVII. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XXIX. Ueber Paraoxybenzoësäure, Zersetzungsproduct der Anissäure durch Jodwasserstoffsäure;

von *Constantin Saytzeff* aus Kasan.

In der Absicht, wo möglich Aufschlufs darüber zu erhalten, ob die Anissäure Methyloxybenzoësäure (Oxymethylbenzoësäure nach Kolbe) *), oder Methylsalicylsäure sei, habe ich vor zwei Jahren auf Veranlassung des Professor Butlerow zu Kasan begonnen, das Verhalten der Anissäure gegen Jodwasserstoffsäure zu studiren und damals bereits gefunden **), dafs hierbei Jodmethyl erzeugt wird. Ich habe diese Versuche während des letzten Winters in *Marburg* fortgesetzt, und theile nachstehend die Ergebnisse derselben mit.

Erhitzt man Anissäure mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure in hermetisch verschlossenen Röhren 12 bis

*) Lehrbuch der organischen Chemie II, 135.
**) Diese Annalen CXVIII, 329.

16 Stunden lang auf 125 bis 130° C., so ist dieselbe ziemlich vollständig zersetzt, und das gebildete Jodmethyl ist in dem gefärbten Säuregemisch als dunkles, schwer bewegliches Oel deutlich zu erkennen. Beim Oeffnen der mit aufgesetztem Gasleitungsrohr versehenen Röhren entweicht kein Gas. Beim nachherigen Erhitzen im Wasserbade destillirt das Jodmethyl farblos ab. Ich habe für dieses nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirte Product als Siedetemperatur 43,4° C. beobachtet, und aufserdem nach der Methode von Carius eine Jodbestimmung gemacht.

0,7121 Grm. gaben 1,1772 Jodsilber. Hieraus berechnen sich 89,2 pC. Jod. Das Jodmethyl enthält 89,4 pC. Jod. — Die Identität jenes Oeles mit dem Jodmethyl erscheint mir hiernach genügend erwiesen.

Wird der Röhreninhalt, nachdem das Jodmethyl abdestillirt ist, zur Verjagung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure in einer Porcellanschale erhitzt, so krystallisirt beim Erkalten eine ziemlich stark gefärbte Säure aus, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Alkohol allein nicht gut zu entfärben ist. Die vollständige Entfärbung gelingt jedoch leicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem, mit gereinigter Thierkohle versetztem Wasser.

Diese Säure besitzt folgende Eigenschaften : Sie krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in kleinen verschobenen Prismen, welche dem monoklinometrischen System angehören und Combinationen sind von ∞P, $0 P$, $\infty P \infty$, mit *annähernden* Winkeln von :

$\infty P : \infty P$	=	140°	im orthodiagonalen Hauptschnitt
$\infty P \infty : \infty P$	=	110	
$0 P : \infty P \infty$	=	105 30′	(daher C, der spitze Neigungswinkel der Hauptaxe zur Klinodiagonale = 74°30′).
$0 P : \infty P$	=	85	

Ich verdanke diese krystallographischen Bestimmungen der Gefälligkeit des Herrn Professor Knop in Giefsen.

Sie ist in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser weniger löslich. Durch Titriren einer bei 15° C. gesättigten wässerigen Lösung habe ich gefunden, dafs bei dieser Temperatur 1 Theil Säure 126 Theile Wasser zur Auflösung bedarf. Sie schmeckt und reagirt sauer, ist geruchlos und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, verliert bei 100° C. Krystallwasser, und fängt über 100° C. an in geringer Menge zu sublimiren. Die entwässerte Säure schmilzt bei 210° C., erleidet dabei jedoch immer eine partielle Zersetzung, welche sich durch einen schwachen, aber deutlich bemerkbaren Geruch nach Phenylsäure zu erkennen giebt. Der Erstarrungspunkt liegt zwischen 160 und 170° C.

Die Analyse der krystallisirten, lufttrockenen, wasserhaltigen Säure gab folgende Zahlen. (Die Verbrennung geschah hier, wie überall, mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrome.)

0,5912 Grm. gaben 1,163 Grm. Kohlensäure und 0,284 Grm. Wasser, woraus sich folgende procentische und atomistische Zusammensetzung berechnet :

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	53,8	53,6
H_8	8	5,1	5,3
O_8	64	41,1	41,1
	156	100,0	100,0

Von dieser Säure wurden 0,7383 Grm. auf 100° C. erhitzt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Der Gewichtsverlust betrug 0,085 Grm. Bei einem zweiten Versuch verloren 0,688 Grm. Substanz 0,0785 Wasser. Hiernach beträgt der Wasserverlust 11,5 resp. 11,4 pC. Aus der Formel : $C_{14}H_6O_6 + 2HO$ berechnen sich für die zwei Atome Krystallwasser 11,5 pC.

Von dieser entwässerten Säure gaben 0,3882 Grm. bei der Verbrennung 0,8636 Grm. Kohlensäure und 0,1618 Grm. Wasser, folgendem Procentgehalt entsprechend :

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	60,8	60,6
H_6	6	4,4	4,6
O_6	48	34,8	34,8

Die aus der Anissäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff neben Jodmethyl gewonnene Säure hat demnach gleiche Zusammensetzung wie die Oxybenzoësäure und die isomere Salicylsäure. Jene Zersetzung läfst sich durch folgende Gleichung leicht interpretiren :

$$HO \,.\, C_{16}H_7O_5 + HJ = C_2H_3J = HO \,.\, C_{14}H_5O_5$$

Anissäure — Jodmethyl — Neue Säure.

Wenn man zur Zersetzung der Anissäure, statt Jodwasserstoffsäure, Jodphosphor und Wasser anwendet, so entsteht dieselbe neue Säure, aber keine Spur von Jodmethyl. Um über die schon in dem äufseren Habitus sich aussprechende Identität dieser Säure mit der oben beschriebenen völlige Gewifsheit zu gewinnen, habe ich sie analysirt.

0,3054 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,6845 Grm. Kohlensäure und 0,1261 Grm. Wasser, in Procenten 61,1 Kohlenstoff und 4,5 Wasserstoff.

Dafs in jenem Falle kein Jodmethyl gebildet wird, hat vermuthlich darin seinen Grund, dafs sich Verbindungen desselben mit Phosphor erzeugen.

Schon der oberflächlichste äufsere Augenschein lehrt, dafs jene Säure mit der gleich zusammengesetzten Salicylsäure nicht identisch ist.

Die Salicylsäure krystallisirt ohne Wasser in grofsen deutlichen Prismen, die andere stets mit Krystallwasser in kleinen platten Tafeln. Jene schmilzt bei 159° C., diese bei 210° C.; jene braucht gegen 1000 Theile, diese 126 Theile Wasser zur Lösung.

Sie unterscheidet sich von der Salicylsäure ferner sehr wesentlich dadurch, dafs sie mit Eisenchlorid durchaus nicht die für diese characteristische, schön violette Färbung erzeugt; sie giebt damit vielmehr einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder löst. — Auch ist sie durch Erhitzen noch leichter zersetzbar, als die Salicylsäure. Letztere läfst sich vollkommen unzersetzt schmelzen und bei vorsichtigem Erwärmen unverändert sublimiren. Die neue isomere Säure giebt, wie oben bemerkt, schon beim Schmelzen den Geruch nach Phenylsäure aus, und erleidet auch bei behutsam geleitetem Sublimationsprocefs eine Zersetzung in Kohlensäure und Phenylsäure. Durch rasches starkes Erhitzen in einer Glasröhre wird sie sogleich fast vollständig in diese Producte zerlegt. — Beim Erhitzen mit starker Salpetersäure färbt sie sich gelb und verwandelt sich in Nitrosäure.

Eben so wenig wie mit der Salicylsäure ist jene Verbindung, wie ich weiter unten zeigen werde, mit der Oxybenzoësäure identisch, wennschon sie ihr in manchen Punkten näher steht. Ich nenne sie zur Unterscheidung von dieser „*Paraoxybenzoësäure*“.

Die Paraoxybenzoësäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie bildet mit den Alkalien sehr leicht lösliche, schwer krystallisirbare Salze, mit den alkalischen Erden, so wie mit Zinkoxyd und Cadmiumoxyd ebenfalls lösliche, aber gut krystallisirende Verbindungen. Keines jener Salze wird aus concentrirter wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt. — Die neutrale wässerige Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen, mit Kupfervitriol einen blaugrünen Niederschlag; beide lösen sich in heifsem Wasser und setzen sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab, erleiden aber durch Kochen leicht eine Zersetzung. Durch Zinnchlorür wird das Ammoniaksalz weifs gefällt.

Ich habe von diesen Salzen die Kalk-Baryt-, Cadmium- und Silberverbindung etwas genauer untersucht.

Paraoxybenzoësaurer Kalk ist durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit Kalkmilch und Fällen des überschüssigen Kalks bei Siedehitze mit Kohlensäure bereitet. Er krystallisirt aus der durch Eindampfen gehörig concentrirten Lösung in zu grofsen Gruppen vereinigten Nadeln.

0,4002 Grm. dieses im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,1313 kohlensauren Kalk. Diefs entspricht 13,0 pC. Calcium. Die Formel $CaO . C_{14}H_5O_5$ verlangt 12,7 pC. Calcium.

Paraoxybenzoësaurer Baryt, durch Neutralisiren der wässerigen Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt, ist sehr leicht löslich, und hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als krystallinische Salzmasse. 0,4262 Grm. desselben, mit Schwefelsäure gefällt, gaben 0,2375 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 32,8 pC. Baryum. Die Formel $BaO . C_{14}H_5O_5$ verlangt 33,3 pC.

Paraoxybenzoësaures Cadmiumoxyd ist durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Cadmiumoxyd gewonnen; es krystallisirt unter allen Salzen der Paraoxybenzoësäure, welche untersucht wurden, am schönsten, in grofsen deutlichen Rhomboëdern. Es ist leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol nicht fällbar. Die Krystalle enthalten 4 At. Wasser, welche bei 100° C. fortgehen.

1,114 Grm., anhaltend bei 100° C. im Luftbade getrocknet, verloren 0,193 Grm. an Gewicht, 17,3 pC. entsprechend. Die Formel $CdO . C_{14}H_5O_5 + 4 HO$ verlangt 17,0 pC. für das Krystallwasser.

Von dem trockenen Salze wurden 0,2485 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt und davon 0,395 Grm. Kohlensäure und 0,069 Grm. Wasser erhalten.

0,933 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag geglüht. Das zurückbleibende Cadmiumoxyd wog 0,309 Grm., 29,0 pC. Cadmium entsprechend.

C_{14}	84,0	43,5	43,4
H_5	5,0	2,6	3,0
Cd	55,8	29,0	29,0
O_6	48,0	24,9	—
	192,8	100,0.	

Paraoxybenzoësaures Silberoxyd. Es fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weifser krystallinischer Niederschlag zu Boden. Derselbe wird ziemlich leicht in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt daraus das Salz in schönen langen Nadeln. Bei fortgesetztem Kochen erleidet es Zersetzung und schwärzt sich.

Die Krystalle enthalten 5 At. Krystallwasser, welches sie bei 100° C. ausgeben. 0,878 Grm. derselben, bei 100° C. getrocknet, verloren 0,1572 Grm. an Gewicht, 17,8 pC. Wasser entsprechend. Die Formel $AgO . C_{14}H_5O_5 + 5 HO$ verlangt 17,5 pC.

0,2967 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,1307 Grm. metallisches Silber, gleich 44 pC., welche Zahl mit dem berechneten Procentgehalt genau übereinstimmt.

Zu derselben Zeit, wo ich mit obigen Versuchen beschäftigt war, hat Dr. Fischer im hiesigen Laboratorium chemisch-reine Oxybenzoësäure aus der Amidobenzoësäure durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt (siehe die folgende Abhandlung), und ich hatte hierdurch Gelegenheit, die Paraoxybenzoësäure genau mit dieser zu vergleichen.

Die Paraoxybenzoësäure krystallisirt, wie oben angegeben, stets mit 2 At. Wasser in rhombischen Tafeln, die Oxybenzoësäure dagegen ohne Wasser in sehr kleinen

rechtwinkeligen Prismen. Jene schmilzt bei 210° C., diese bei 200° C. — Beim Erhitzen zerlegt sich erstere sehr leicht in Kohlensäure und Phenylsäure, letztere sublimirt unter gleichen Bedingungen, auch bei sehr starker, rascher Erhitzung fast ganz unverändert und giebt dabei so äufserst wenig Phenylsäure aus, dafs dieselbe durch den Geruch kaum wahrnehmbar ist. — Endlich krystallisirt das Cadmiumsalz der Oxybenzoësäure in unansehnlichen, aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen, wogegen das paraoxybenzoësaure Cadmiumoxyd stets sehr schön in grofsen rhomboëdrischen Krystallen anschiefst.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs die Paraoxybenzoësäure und die eigentliche Oxybenzoësäure isomere Verbindungen und nicht identisch sind. Einen weiteren Beleg hierzu liefern die Beobachtungen Fischer's, welcher nachgewiesen hat (siehe die folgende Abhandlung), dafs neben der Nitrobenzoësäure eine isomere Paranitrobenzoësäure existirt, dafs ferner aus dieser sich eine von der Amidobenzoësäure durchaus verschiedene Paramidobenzoësäure darstellen läfst, und dafs die aus dieser Paramidobenzoësäure durch Behandlung mit salpetriger Säure hervorgehende Paraoxybenzoësäure von der eigentlichen Oxybenzoësäure verschieden, aber identisch ist mit der von mir aus der Anissäure gewonnenen Paraoxybenzoësäure.

Was die obige Bildungsweise der Paraoxybenzoësäure durch Behandlung der Anissäure mit Jodwasserstoffsäure betrifft, so besteht dieselbe in einer einfachen Substitution von Methyl durch Wasserstoff. Es scheint auf den ersten Blick einiger Mafsen befremdend, dafs nicht zugleich auch die 2 At. Sauerstoff des übrig bleibenden Radicals $C_{12}H_5O_2$ der Paraoxybenzoësäure $HO.(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]O$, eben so wie aus dem Radical $C_4H_5O_2$ der Milchsäure durch den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure weggenommen werden. Indessen

hat bereits die Erfahrung gelehrt, dafs nicht alle Oxysäuren in diesem Sinne durch Jodwasserstoff reducirt werden, namentlich gelingt es nicht, die Salicylsäure auf diese Weise in Salylsäure zu verwandeln. Es wäre der Mühe werth, zu prüfen, wie sich in dieser Beziehung die isomere Oxybenzoësäure verhält.

Nach obigem Verhalten darf man die Anissäure als Methyloxyparabenzoësäure betrachten, und kann man ihre Zusammensetzung durch die Formel $HO\,.\,(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2)[C_2O_4]O$ ausdrücken. — Ich bin eben damit beschäftigt, Monojodbenzoësäure auf Methyloxyd-Natron einwirken zu lassen, in der Hoffnung, auf diese Weise die der Anissäure isomere Oxymethylbenzoësäure zu erhalten.

XXX. Ueber Paranitrobenzoësäure, eine neue der Nitrobenzoësäure isomere Säure, und deren Abkömmlinge;

von Dr. *Georg Fischer* aus Frankfurt a. M.

Wird das aus toluolhaltigem Benzol mit rauchender Salpetersäure gewonnene rohe Nitrobenzol zur Entfernung der beigemengten Säure mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und die alkalische wässerige Flüssigkeit hernach mit Salzsäure neutralisirt, so fällt eine Säure in gelben Flocken nieder, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser mit etwas Thierkohle, einige Aehnlichkeit mit der Benzoësäure hat, aber stets schwach gelb gefärbt ist.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen :

0,227 Grm., der bei 100° C. getrockneten Substanz, mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,418 Grm. Kohlensäure = 50,2 pC. Kohlenstoff. Die Wasserstoffbestimmung wurde durch ein Versehen unbrauchbar.

0,419 Grm., nach Dumas' Methode der Stickstoffbestimmung analysirt, gaben 30,0 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{mm} Druck. Hieraus berechnen sich 8,7 pC. Stickstoff.

Diese Zahlen passen gut auf die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure, welche 50,3 pC. Kohlenstoff und 8,4 pC. Stickstoff enthält.

Ich war eben damit beschäftigt, eine gröfsere Menge dieser Säure darzustellen, als Professor Kolbe von Dr. Kalle, Besitzer einer Anilinfarbenfabrik zu Biberich, eine Substanz zur Untersuchung zugeschickt erhielt, welche auf ähnliche Weise gewonnen war und mit der von mir dargestellten Säure die gröfste Aehnlichkeit besafs. Dieselbe hatte sich aus der zur Nitrirung grofser Mengen des käuflichen toluolhaltigen Benzols benutzten Salpetersäure, nachdem sie mit Wasser verdünnt war, als scheinbar amorphes Pulver abgeschieden und war durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt.

Zugleich mit dieser Säure hatte Dr. Kalle noch eine beträchtliche Menge des sehr schön krystallisirten Ammoniaksalzes derselben übersandt. Dieses Material, welches Herr Professor Kolbe mir auf's Bereitwilligste überliefs, habe ich zu vorliegender Untersuchung benutzt, nachdem ich mich durch vergleichende Versuche von der Identität dieser Säure mit der von mir dargestellten Säure überzeugt hatte.

Auch die Kalle'sche Säure behält nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine schwach gelbe Färbung. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten blätterigen Krystalle führte zu folgenden Resultaten.

0,470 Grm., mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,8685 Grm. Kohlensäure und 0,137 Grm. Wasser = 50,4 pC. Kohlenstoff und 3,2 pC. Wasserstoff.

0,592 Grm., nach Dumas' Methode der Stickstoffbestimmung analysirt, gaben 45,32 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{0mm} Druck, entsprechend 7,9 pC. Stickstoff.

0,445 Grm. gaben nach derselben Methode 28,36 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{mm} Druck = 8,0 pC. Stickstoff.

Diese Zahlen passen gut auf die procentische Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure.

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	50,3	50,4	—
H_5	5	3,0	3,2	—
N	14	8,4	7,9	8,0
O_8	64	38,3	—	—
	167	100,0.		

Diese Säure ist augenscheinlich ein Oxydationsproduct des Toluols; ihre Bildung läfst sich leicht durch folgende Formel interpretiren :

$$\underset{\text{Toluol}}{C_{14}H_8} + 3\,(HO\,.\,NO_5) = \underset{\text{Nitrosäure}}{HO\,.\,C_{14}H_4(NO_4)O_3} + 4\,HO + 2\,NO_3.$$

Schon bei oberflächlicher Betrachtung erkennt man leicht, dafs dieselbe mit der eigentlichen Nitrobenzoësäure nicht identisch ist; diese Verschiedenheit tritt bei genauerer Vergleichung noch deutlicher hervor. Ich bezeichne sie zur Unterscheidung von der Nitrobenzoësäure mit dem Namen „*Paranitrobenzoësäure*".

Die Paranitrobenzoësäure hat folgende Eigenschaften. Sie krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung beim langsamen Erkalten in kleinen Blättchen, sublimirt in feinen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wie in kochendem Wasser. Bringt man zu kochendem Wasser eine gröfsere Menge Paranitrobenzoësäure, als sich darin lösen kann, so

schmilzt diese überschüssige Säure nicht, wie die Nitrobenzoësäure, zu einem klaren Oele, sondern zieht sich zu einem zähen Schleim zusammen, welcher sich hernach in heifsem Wasser schwierig löst.

Die Paranitrobenzoësäure schmilzt bei 240° C., die Nitrobenzoësäure schon bei 127° C.

Auch die Salze der Paranitrobenzoësäure, und, wie ich weiter unten zeigen werde, die daraus hervorgehenden Producte sind sehr verschieden von denen der Nitrobenzoësäure.

Besonders stark fällt die Verschiedenheit bei Vergleichung ihrer Kalksalze in die Augen. Während der nitrobenzoësaure Kalk weifse, undeutliche, zu Warzen vereinigte Krystalle bildet mit 2 At. Krystallwasser, welche zwischen 130 und 190° C. entweichen, krystallisirt der paranitrobenzoësaure Kalk in sehr regelmäfsigen, zolllangen, breiten, glasglänzenden Tafeln mit 9 At. Wasser, von denen 8 At. im Vacuum schon beim Trocknen über Schwefelsäure fortgehen, das letzte aber erst bei 150° C. entweicht.

Ueber ihre Salze theile ich noch folgende Beobachtungen mit.

Das *paranitrobenzoësaure Ammoniak* krystallisirt leicht aus der überschüssiges Ammoniak enthaltenden wässerigen Lösung beim Verdunsten in schönen grofsen, glänzenden Blättern.

Paranitrobenzoësaurer Kalk $CaO . C_{14}(H_4, NO_4)O_3 + 9 HO$. Man erhält dieses Salz leicht durch Kochen der Säure oder auch ihres Ammoniaksalzes mit Kalkmilch. Es ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt, wie vorhin angegeben, in schönen grofsen Tafeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,543 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes wurden mit einer Mischung von chromsaurem Blei und Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt (die Verbrennung ist

schwierig, und gelang weder mit Kupferoxyd allein, noch auch mit chromsaurem Blei). Es wurden 0,900 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser erhalten = 45,2 pC. Kohlenstoff und 3,0 pC. Wasserstoff.

0,686 Grm. des bei 150° C. getrockneten Salzes, in wässeriger Lösung mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gaben 0,176 Grm. kohlensauren Kalk = 10,2 pC. Ca.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	45,2	45,2
H_4	4	2,2	3,0
Ca	20	10,7	10,2
N	14	7,5	—
O_8	64	34,4	—
	186	100,0.	

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurden 1,426 Grm. des zwischen Fliefspapier abgeprefsten und darauf zerkleinerten Salzes ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht, bis keine erhebliche Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Sie verloren 0,406 Grm. = 28,5 pC. Wasser. Diefs entspricht einem Verlust von 8 At. Wasser, berechnet 27,9 pC.

1,426 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° C. 0,429 Grm. = 30,1 pC. Wasser. Dem Gehalt an 9 At. Wasser entsprechen 30,3 pC.

Ueber 200° C. erhitzt, verpufft das Salz, ohne vorher zu schmelzen.

Paranitrobenzoësaures Bleioxyd PbO . $C_{14}(H_4, NO_4)O_8$ (bei 100° C.) ist durch Neutralisiren der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Blei erhalten, und krystallisirt in dünnen langen Nadeln, an ihrer Basis zu Gruppen vereinigt. Zugleich entsteht noch ein schwer lösliches, nicht krystallisirt erhaltenes, wahrscheinlich basisches Salz.

0,632 Grm. des bei 100° C. getrockneten Bleisalzes, mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,094 Grm. Wasser = 31,6 pC. Kohlenstoff und 1,64 pC. Wassserstoff.

1,0815 Grm., mit Schwefelsäure erhitzt, hinterliefsen 0,597 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 37,7 pC. Blei.

C_{14}	84,0	31,2	31,6
H_4	4,0	1,5	1,6
Pb	103,6	38,4	37,7
N	14,0	5,2	—
O_8	64,0	23,7	—
	269,6	100,0.	

Das *paranitrobenzoësaure Silberoxyd*, durch Neutralisiren der heifsen Säurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, krystallisirt nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung in langen seideglänzenden Nadeln. Das isomere nitrobenzoësaure Silberoxyd krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Wird die wässerige Lösung des paranitrobenzoësauren Silberoxyds zum Sieden erhitzt, so erleidet das Salz eine partielle Zersetzung. Beim starken Erhitzen des trockenen Salzes verpufft dasselbe, wie alle Salze dieser Säure.

Paramidobenzoësäure.

Die Isomerie der Nitrobenzoësäure und Paranitrobenzoësäure liefs mich vermuthen, dafs diese Säuren in der nämlichen Beziehung zu einander stehen möchten, wie die Benzoësäure und Salylsäure, und dafs die Paranitrobenzoësäure Nitrosalylsäure sei. Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, schien mir der einfachste Weg der, die Paranitrobenzoësäure in die Amidosäure und diese weiter in die Oxysäure überzuführen. Letztere müfste sich dann mit der Salicylsäure identisch erweisen.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben jene Vermuthung nicht bestätigt, aber zu anderen nicht minder interessanten Resultaten geführt, nämlich zur Auffindung einer neuen mit der Amidobenzoësäure isomeren Amidosäure, und einer mit der Oxybenzoësäure und der Salicylsäure isomeren dritten Oxysäure, welche beide Säuren ich mit den Namen „Paramidobenzoësäure" und „Paraoxybenzoësäure" von jenen unterscheide.

Man erhält die Paramidobenzoësäure leicht durch lange anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kalte Lösung des paranitrobenzoësauren Ammoniaks in concentrirtem wässerigem Ammoniak bis zur vollkommenen Sättigung. Wird darauf die Flüssigkeit durch Kochen vom Schwefelammonium befreit, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrit, und durch Eindampfen hinreichend concentrirt, so fällt auf nachherigen Zusatz von Essigsäure die gebildete Paramidobenzoësäure krystallinisch nieder.

Sie läfst sich durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht reinigen. Beim langsamen Abkühlen der nicht zu concentrirten Lösung setzt sie sich in langen, stark glänzenden haarförmigen Krystallen ab, welche durch vielfache Verschlingungen unter sich lose zusammenhängen. Sie ist stets schwach gelblich gefärbt. Im trockenen Zustande sind die Krystallfäden brüchig.

0,2795 Grm. derselben (bei 100° C. getrocknet) gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom 0,622 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser = 60,7 pC. Kohlenstoff und 5,2 pC. Wasserstoff.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas' Methode ausgeführt. 0,6305 Grm. gaben 52,5 CC. Stickstoff bei 0° C. und unter 760^{mm} Druck = 10,5 pC. Stickstoff.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Zusammensetzung $HO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3$:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	61,3	60,7
H_7	7	5,1	5,2
N	14	10,2	10,5
O_4	32	23,4	—
	137	100,0.	

Die Paramidobenzoësäure ist weit leichter löslich in Wasser, als die Nitrosäure. Sie schmilzt bei 197° C.

Sie ist der Amidobenzoësäure noch weit weniger ähnlich, als die Paranitrobenzoësäure der Nitrobenzoësäure; es ist mir nicht gelungen, sie in den warzenförmig gruppirten kleinen Nadeln krystallisirt zu erhalten, in welchen sich die Amidobenzoësäure ausscheidet, noch habe ich letztere in den langen haarförmigen Krystallen, wie die Paramidobenzoësäure, gewinnen können.

Wird ein Gemisch der wässerigen Lösungen von Amidobenzoësäure und Paramidobenzoësäure zur Krystallisation eingedampft, so erkennt man stets neben einander deutlich die characteristischen Formen, in denen diese Säuren für sich krystallisiren. Dasselbe gilt von einer Mischung der Paramidobenzoësäure und der unten beschriebenen Paraoxybenzoësäure.

Es ist bekannt, dafs die Amidobenzoësäure im feuchten Zustande oder in wässeriger Lösung sich an der Luft allmälig färbt, und dafs es überhaupt schwierig ist, diese Säure völlig farblos zu erhalten. Die Paramidobenzoësäure dagegen hält sich, sowohl in Lösung wie auch im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, vollkommen unverändert.

Sie theilt mit der Amidobenzoësäure und den meisten Amidosäuren die Eigenschaft, sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu verbinden. Von diesen Salzen ist besonders die salpetersaure Verbindung leicht und schön krystallisirt zu

erhalten. Ich habe dieselben nicht weiter untersucht, da es mir wichtiger schien, das Material zur Darstellung der Paraoxybenzoësäure zu verwenden.

Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure.

Die Paramidobenzoësäure erfährt in heifser nicht zu verdünnter wässeriger Lösung durch salpetrige Säure leicht eine Zersetzung. Man erhält jedoch sehr verschiedene Producte, je nachdem man eine mehr oder weniger concentrirte Lösung anwendet, und je nachdem man die salpetrige Säure kürzere oder längere Zeit darauf einwirken läfst. Leitet man einen raschen Strom von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure dargestellt) in die siedend heifse concentrirte wässerige Lösung der Paramidobenzoësäure, so fällt nach wenigen Augenblicken eine schwer lösliche gelbe Substanz aus, welche vermuthlich eine der von Griefs beschriebenen Diazo-Amidobenzoësäure analog zusammengesetzte Diazoverbindung ist. Dieselbe geht bei längerem Einleiten von salpetriger Säure in eine stark sauer reagirende, beim Umkrystallisiren in rhombischen Krystallen sich abscheidende Verbindung, jedenfalls eine Nitrosäure, über, deren Analyse einen Gehalt von 33,4 pC. Kohlenstoff und 1,9 pC. Wasserstoff auswies.

Durch zahlreiche Versuche habe ich gelernt, dafs zur Ueberführung der Paramidobenzoësäure in die zugehörende Oxysäure ein bestimmter Concentrationsgrad ihrer wässerigen Lösung erforderlich ist. Am Besten löst man 1 Theil Paramidobenzoësäure in 120 bis 150 Theilen Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden und leitet mittelst einer engen Gasleitungsröhre mit feiner Spitze salpetrige Säure in langsamem Strom ein. Sofort beginnt eine reichliche Stickgasentwickelung, ohne dafs sich eine feste Verbindung abscheidet. Die klare Flüssigkeit nimmt allmälig eine dunklere Farbe an und

fängt erst zuletzt, wenn die Stickstoffentwickelung sich verlangsamt, an, durch Absonderung einer bräunlichen flockigen Substanz sich zu trüben. In diesem Stadium der Zersetzung mufs das Einleiten von salpetriger Säure unterbrochen werden.

Die Flüssigkeit wird nun auf die Hälfte ihres Volumens abgedampft, wobei die braune flockige Substanz sich in ein rothbraunes Harz verwandelt und in dieser Form zum gröfsten Theile abscheidet. Sie wird nach dem Erkalten durch Filtration getrennt und das Filtrat dann weiter eingedampft. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich die Paraoxybenzoësäure während des Erkaltens in noch stark gefärbten kleinen Krystallen aus. Dieser Farbstoff läfst sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser mit Zusatz von gereinigter Thierkohle vollständig entfernen.

Es verdient bemerkt zu werden, dafs die Ausbeute an Paraoxybenzoësäure stets viel geringer ist, als sich aus der Menge der angewandten Amidosäure berechnet, was theils durch die unvermeidliche Harzbildung, theils durch den Verlust bei dem wiederholten Umkrystallisiren mit Thierkohle leicht zu erklären ist.

Die Analyse der reinen Verbindung gab folgende Zahlen :

0,379 Grm. bei 100° C. getrocknet, und mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0,8455 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

C_{14}	84	60,9	60,8
H_6	6	4,3	4,6
O_6	48	34,8	—
		100,0.	

Diese Säure hat demnach die Zusammensetzung der Oxybenzoësäure und Salicylsäure, ist jedoch mit beiden nur isomer und keineswegs identisch. Sie krystallisirt aus wässeriger oder alkoholischer Lösung stets mit 2 At. Krystallwasser,

welche bei 100° C. fortgehen, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte. Die Krystallform ist ganz dieselbe, wie die der in der vorhergehenden Abhandlung von Saytzeff beschriebenen Paraoxybenzoësäure. Sie schmilzt auch wie diese, nachdem sie bei 100° C. entwässert ist, bei 210° C., und bedarf nahezu 125 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung. Sie stimmt damit überhaupt in allen Punkten so vollkommen überein, dafs ich beide für identisch erachte. Auch theilt sie mit Saytzeff's aus der Anissäure gewonnenen Paraoxybenzoësäure die Eigenschaft, beim raschen Erhitzen leicht in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat zu zerfallen, ohne jedoch mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction zu geben.

Ich habe die Gewifsheit, dafs jene Paraoxybenzoësäure auch nicht mit der aus der Amidobenzoësäure entstehenden Oxybenzoësäure identisch ist, durch besondere, zu diesem Zwecke angestellte vergleichende Versuche gewonnen.

Was die Darstellung dieser letzteren Säure betrifft, so hat schon Griefs *) bemerkt, dafs es ihm nicht gelungen sei, dieselbe nach dem von Gerland **) angegebenen Verfahren zu erhalten, und, wie ich höre, haben auch andere Chemiker sich vergeblich bemüht, nach der Gerland'schen Vorschrift Oxybenzoësäure darzustellen. Ich habe bei meinen Versuchen die obigen, bei der Bildung der Paraoxybenzoësäure gemachten Erfahrungen mit Erfolg benutzt, um reine Oxybenzoësäure zu gewinnen.

Die hierzu verwandte Amidobenzoësäure habe ich, um sie möglichst zu reinigen, an Schwefelsäure gebunden, und die von der Mutterlauge befreite, schön krystallisirte, farblose Schwefelsäureverbindung hernach in wässeriger Lösung

*) Diese Annalen CXVII, 32.

**) Diese Annalen XCI, 189.

mit Barytwasser vermischt, bis genau alle Schwefelsäure ausgefällt war. Das Filtrat wurde zur Krystallisation eingedampft, und gab eine nur wenig gefärbte Amidobenzoësäure in der ihr eigenthümlichen Form.

Dieselbe wurde in 120 bis 150 Theilen Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, salpetrige Säure eingeleitet, und dabei genau so verfahren, wie S. 145 f. bei der Bereitung der Paraoxybenzoësäure angegeben ist. Auch hier erfolgt gegen Ende der Operation Harzbildung, und es mufs in diesem Zeitpunkte der Gasstrom unterbrochen werden.

Die nach dem Eindampfen der gefärbten Lösung gewonnene, durch öfteres Umkrystallisiren mit Thierkohle aus heifsem Wasser gereinigte Säure besitzt schon äufserlich ein von der Paraoxybenzoësäure ganz verschiedenes Ansehen. Sie setzt sich aus heifsem Wasser als krystallinisches, aus mikroscopischen quadratischen Täfelchen bestehendes Pulver ab, beim langsamen Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung in kleinen, zu gröfseren Warzen gruppirten Krystallen, deren Gestalt mit der der Paraoxybenzoësäurekrystalle nicht verwechselt werden kann.

Jene Oxybenzoësäure krystallisirt zudem ohne Krystallwasser, schmilzt bei 200° C., und wird beim Erhitzen nicht, wie die Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure, in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat gespalten. Bei raschem und sehr starkem Erhitzen nimmt man einen nur sehr schwachen Geruch von Phenylsäure wahr (vergl. die vorige Abhandlung S. 136).

Die Analyse ergab mit der berechneten Zusammensetzung der Oxybenzoësäure hinreichend gut übereinstimmende Zahlen.

0,339 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz, mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten

0,752 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser, woraus sich 60,5 pC. Kohlenstoff und 4,4 pC. Wasserstoff berechnen. Die Oxybenzoësäure enthält 60,9 pC. Kohlenstoff und 4,3 pC. Wasserstoff.

Dafs die Oxybenzoësäure sich auch in ihrem Cadmiumsalz, welches in unansehnlichen, aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen krystallisirt, von dem in grofsen deutlichen rhomboëdrischen Krystallen anschiefsenden paraoxybenzoësaurem Cadmiumoxyd unterscheidet, ist schon in der vorhergehenden Abhandlung von Saytzeff angeführt.

Durch obige Versuche ist dargethan, dafs zwei Reihen isomerer Säuren existiren, nämlich einerseits die Nitrobenzoësäure, Amidobenzoësäure und Oxybenzoësäure, und andererseits die Paranitrobenzoësäure, Paramidobenzoësäure und Paraoxybenzoësäure. Es bleibt noch die Parabenzoësäure aufzufinden und mit der Benzoësäure und Salylsäure zu vergleichen. Diese Parabenzoësäure wird sich voraussichtlich nach dem von Griefs *) angegebenen Verfahren aus der Paramidobenzoësäure durch Behandlung der heifsen alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure gewinnen lassen.

Die weitere sehr wichtige Frage nach dem Grunde jener merkwürdigen Isomerien scheint mir zur Zeit noch nicht genügend beantwortet werden zu können.

---

*) Diese Annalen CXVII, 38.

XXXI. Beobachtungen über die Glycolsäure;

von *E. Drechsel* aus Leipzig.

Es war ursprünglich meine Absicht, experimentell zu prüfen, ob die Glycolsäuren verschiedenen Ursprungs identisch sind, oder ob, wie Professor Kolbe glaubt, und wie früher auch schon Wurtz *) als Vermuthung ausgesprochen hat, es zwei oder mehrere isomere Glycolsäuren giebt, gleich wie neben der Milchsäure eine isomere Fleischmilchsäure existirt. Die mir zugemessene Zeit war jedoch zu kurz, um diese ziemlich umfangreiche Aufgabe gründlich zu lösen. Ich beschränke mich defshalb gegenwärtig auf die Mittheilung der Beobachtungen, welche ich hauptsächlich an der durch Oxydation des Alkohols gewonnenen Glycolsäure gemacht habe, und die mir eine genauere Untersuchung zu verdienen scheinen.

Bei der Darstellung der Glycolsäure aus Alkohol bin ich im Wesentlichen der Vorschrift von Lautemann **) gefolgt. Man vermischt in einem Stöpselcylinder 500 Grm. 90grädigen Alkohols mit 440 Grm. käuflicher Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht, läfst die Mischung im warmen Zimmer ruhig stehen, bis kleine Gasbläschen darin aufzusteigen beginnen und stellt dann den lose verschlossenen Cylinder in Wasser von 20° C. Man kann denselben auch sogleich in Wasser von der angegebenen Temperatur eintauchen, dann erfolgt jedoch die Reaction etwas später. Die Gasentwickelung wird nach und nach stärker und mitunter ziemlich lebhaft. Wenn dieselbe nach Verlauf von einigen Tagen aufhört, ist die Zersetzung beendet. Das Volumen der sauren

---

*) Diese Annalen CIII, 367.

**) Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie I, 678.

Flüssigkeit hat sich dann bedeutend vermindert. Dieselbe wird nun in viele kleine Porcellanschaalen vertheilt, und auf dem Sandbade bei mäfsiger Temperatur langsam bis zur Syrupdicke eingedampft. Es hinterbleibt ein klarer, hellgelber, saurer Syrup. Derselbe wird in viel Wasser gelöst. Man erhitzt darauf die Gesammtmenge dieser wässerigen Lösungen bis zum Sieden, neutralisirt mit kohlensaurem Kalk, filtrirt und läfst krystallisiren. Glycolsaurer Kalk, gemengt mit Glyoxal und glyoxylsaurem Kalk, scheidet sich beim Erkalten in reichlicher Menge aus.

Dieses Salzgemenge wird von Neuem in siedendem Wasser gelöst und mehrere Stunden lang mit Kalkmilch gekocht, um das Glyoxal und die Glyoxylsäure zu zersetzen. Aus dem heifsen Filtrat setzt sich nach Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure der glycolsaure Kalk ziemlich rein ab.

Zur Reindarstellung der Säure habe ich das gut krystallisirende Bleisalz benutzt. Das durch Abtropfen und Auspressen von der Mutterlauge möglichst befreite Kalksalz wurde in heifser wässeriger Lösung mit etwas überschüssiger Oxalsäure gefällt, das saure Filtrat darauf siedend mit so viel kohlensaurem Bleioxyd versetzt, dafs die Lösung noch eine deutlich saure Reaction behielt, und die vom oxalsauren Bleioxyd abfiltrirte Salzlösung zur Krystallisation eingedampft. Man erhält dann das glycolsaure Blei in gut ausgebildeten, wenig gefärbten Krystallen, welche sich leicht vollständig von der Mutterlauge befreien lassen.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung dieses Salzes gewinnt man zwar leicht reine Glycolsäure, allein das Schwefelblei hält stets eine nicht unbeträchtliche Menge davon so hartnäckig zurück, dafs nach wiederholtem Auskochen mit Wasser die abfiltrirte Flüssigkeit immer noch deutlich sauer reagirt. Ich habe es defshalb

vorgezogen, eine abgewogene Menge des Bleisalzes in heifser wässeriger Lösung mit etwas weniger, als der zur völligen Zersetzung nöthigen, berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zu vermischen, das saure Filtrat nebst Waschwasser bei ungefähr 60 bis 70° C. zur schwachen Syrupconsistenz, und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation einzudampfen.

Die Masse wird darauf möglichst zerkleinert und so lange mit neuen Mengen wasserfreien Aethers geschüttelt, als dieser noch Glycolsäure daraus aufnimmt. Diese Säure hinterbleibt, nachdem der Aether im Wasserbade abdestillirt ist, als fast farblose dickliche Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft, leichter im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Durch nochmaliges Auflösen in ganz wasserfreiem Aether und langsame Verdunstung dieser Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure gewinnt man die Glycolsäure in regelmäfsigen schönen Krystallen.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab folgendes Resultat :

0,4515 Grm. lieferten 0,518 Grm. Kohlensäure und 0,221 Grm. Wasser. Die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung stimmt mit der der Glycolsäure gut überein.

	berechnet		gefunden
C_4	24	31,6	31,3
H_4	4	5,3	5,4
O_6	48	63,1	—
	76	100,0.	

Diese Glycolsäure besitzt folgende Eigenschaften. Sie hat einen stark sauren Geschmack, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 78 bis 79° C. Die geschmolzene Säure bleibt auch nach völligem Erkalten noch längere Zeit flüssig, wird dann aber bei Berührung mit einem

spitzigen Körper schnell wieder fest und erstarrt unter ziemlicher Wärmeentwickelung krystallinisch. Die krystallisirte Säure hält sich an trockener oder nicht zu feuchter Luft unverändert. An sehr feuchter Luft zerfliefst sie. Aus dieser zerflossenen Masse krystallisirt sie an trockener Luft in grofsen regelmäfsigen Formen leicht wieder aus.

Diese Beobachtungen über Krystallisirbarkeit und Zerfliefslichkeit der Glycolsäure weichen so sehr von den Angaben anderer Chemiker ab, welche diese Säure aus anderem Material darstellten, dafs dadurch die vermuthete Existenz zweier isomerer Glycolsäuren für mich einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewinnt. Socoloff und Strecker*) haben die aus Hippursäure erhaltene Glycolsäure gar nicht zur Krystallisation bringen können. Dessaignes**), welcher fand, dafs die von ihm aus Tartronsäure dargestellte Glycolsäure mit der aus Amidoessigsäure gewonnenen Verbindung identisch ist, erhielt dieselbe im Vacuum gut krystallisirt, bemerkt aber, dafs sie sehr zerfliefslich sei. Cloëz***), welcher sie aus den Mutterlaugen von der Bereitung des Knallquecksilbers darstellte, gewann die aus dem Kalksalz mit Oxalsäure frei gemachte Säure durch Eindampfen im Wasserbade und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure als syrupartige Flüssigkeit. Die von Wurtz †) durch Oxydation des Aethylenoxydhydrats (Glycols) dargestellte Säure wurde im Vacuum krystallisirt erhalten. Kekulé ††) beschreibt die aus der Monochloressigsäure abgeleitete, durch Verdampfen im Wasserbade concentrirte Glycolsäure als eine in grofsen strah-

---

*) Diese Annalen LXXX, 38.

**) Diese Annalen LXXXIX, 339.

***) Diese Annalen LXXXIV, 283.

†) Diese Annalen CIII, 367.

††) Diese Annalen CV, 289.

lig-gruppirten Krystallen anschiefsende, *ausnehmend zerfliefsliche* Verbindung. — Auch Schulze *), welcher neuerdings die Bildung von Glycolsäure aus Oxalsäure durch nascirenden Wasserstoff entdeckt hat, erhielt sie krystallisirt, aber diese Krystalle zerfliefsen nach ihm sehr rasch an der Luft. Professor Kolbe hat mir aus einem Schreiben des Professors Schulze noch mitgetheilt, dafs dieser über die leichte Zerfliefslichkeit der aus Oxalsäure abgeleiteten Glycolsäure sich dahin geäufsert habe, man müsse sich beeilen, die Krystalle in ein Glasrohr einzuschmelzen, damit sie nicht, was ohne diefs in kürzester Zeit geschehe, zerfliefsen.

Die nach obigem Verfahren aus Alkohol dargestellte Glycolsäure konnte ich dagegen bei trockener Witterung mehrere Tage an offener Luft stehen lassen, ohne dafs sie zerflofs, höchstens wurde sie oberflächlich feucht.

Ueber ihr Verhalten in der Wärme habe ich noch folgende weitere Beobachtungen mitzutheilen. Beim Erhitzen der krystallisirten Säure in einer Retorte fängt sie, nachdem sie bei 79° C. geschmolzen ist, über 100° C. an zu sieden, und unter beständigem Steigen der Siedetemperatur geht wässerige Glycolsäure über. Wenn die Temperatur sich über 150° C. erhoben hat, so entweichen aufserordentlich stark riechende Dämpfe, und es destillirt eine ölige Flüssigkeit ab, welche später zu einem an der Luft allmälig zerfliefslichen Krystallbrei erstarrt.

Eine andere merkwürdige Veränderung erleidet die krystallisirte Glycolsäure, wenn man sie längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Je länger sie bei dieser Temperatur geschmolzen wird, desto schwieriger ist sie nach dem Erkalten wieder zum Krystallisiren zu bringen, und zuletzt ver-

---

*) Chemisches Centralblatt 1862, S. 609 und 753.

wandelt sie sich in einen klaren, nicht mehr krystallisirbaren Syrup von stark saurer Reaction und Geschmack, der nach dem Erkalten so zähe wird, dafs man das Gefäfs umkehren kann, ohne dafs etwas davon herausfliefst. Dieser Syrup läfst sich mit Wasser nur schwer mischen und wird damit zu einer weifsen undurchsichtigen klebrigen Masse, welche beim Kochen eine klare Lösung bildet, die sich aber beim Erkalten wieder trübt durch Ausscheidung einer unter dem Mikroscop undeutlich krystallinisch erscheinenden Substanz.

Aus jener frisch dargestellten syrupartigen Säure zieht Aether nur wenig aus, was beim Verdunsten der ätherischen Lösung als unkrystallisirbarer Syrup hinterbleibt. Der ungelöste Theil wird dadurch fest und undurchsichtig. Derselbe löst sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser auf, setzt sich aber aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung in weifsen Flocken wieder ab.

Die Analyse der syrupartigen Säure wies aus, dafs dieselbe nicht mehr unveränderte Glycolsäure ist, sondern viel mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff enthält.

0,3715 Grm. lieferten bei der Verbrennung im Platinschiffchen mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom, 0,5015 Grm. Kohlensäure und 0,1605 Grm. Wasser, woraus sich 36,8 pC. Kohlenstoff und 4,7 pC. Wasserstoff berechnen. (Eine kleine Menge Kohle war trotz anhaltenden starken Erhitzens im Sauerstoff unverbrannt im Platinschiff zurückgeblieben.) Die Glycolsäure enthält 31,6 pC. Kohlenstoff und 5,3 pC. Wasserstoff. — Die gefundene procentische Zusammensetzung, welche beweist, dafs die Glycolsäure bei anhaltendem Erhitzen auf 100° C. Wasser verliert, pafst annähernd auf ein Gemisch gleicher Atome Glycolsäurehydrat und Glycolid. Vielleicht erhält man sie durch lange anhaltendes Erhitzen ganz in Glycolid umgewandelt.

Um zu prüfen, ob die syrupartige unkrystallinische Säure überhaupt noch Glycolsäure, oder etwa eine isomere Säure enthalte, habe ich durch Neutralisation ihrer heifsen wässerigen Lösung mit mehreren kohlensauren Metallsalzen davon Salze dargestellt und sie mit denen der krystallisirten Glycolsäure verglichen. Ich habe indessen nicht solche Unterschiede beobachtet, dafs daraus eine wesentliche Verschiedenheit derselben abgeleitet werden kann.

Die *Zinksalze* beider Säuren enthalten 2 At. Krystallwasser, welches sie bei 130° C. verlieren, und beide bedürfen bei 15° C. 34 Theile Wasser zur Lösung. Das mit der krystallisirten Säure bereitete Salz krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten Nadeln, das der syrupartigen Säure in mikroscopischen vier- oder sechsseitigen Tafeln.

0,425 Grm. des entwässerten Salzes der krystallisirten Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffgas, 0,351 Grm. Kohlensäure und 0,110 Grm. Wasser.

0,287 Grm. desselben Salzes lieferten beim Glühen 0,1075 Grm. Zinkoxyd.

	berechnet		gefunden
C_4	24,0	22,3	22,5
H_3	3,0	2,8	2,9
O_6	48,0	44,7	—
Zn	32,5	30,2	30,0
	107,5	100,0.	

Die Zinkbestimmung des aus der syrupartigen Säure bereiteten entwässerten Zinksalzes stimmt mit jener Zusammensetzung gut überein; nämlich 0,497 Grm. hinterliefsen 0,188 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 30,4 pC. Zink.

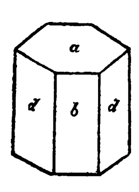
Auch die *Bleisalze* beider Säuren haben gleiche Zusammensetzung.

1,125 Grm. getrocknetes Bleisalz der krystallinischen Säure gaben beim Glühen 0,476 Grm. Bleioxyd und 0,208 Grm. Blei, woraus sich 58,9 pC. Blei berechnen. Das glycolsaure Bleioxyd enthält 58,0 pC. Blei.

0,497 Grm. getrocknetes Bleisalz der syrupartigen Säure hinterliefsen beim Glühen 0,152 Grm. Bleioxyd und 0,144 Grm. Blei, 57,4 pC. Blei entsprechend.

Beide Salze stimmen auch in den Löslichkeitsverhältnissen nahe überein; nämlich 1 Theil des Salzes der krystallisirten Säure erfordert 33,1 Theile Wasser von 15° C., und 1 Theil des Salzes der syrupartigen Säure 35,9 Theile Wasser von derselben Temperatur. Ich habe bei dieser Gelegenheit noch das Bleisalz der von Professor Schulze aus der Oxalsäure dargestellten Glycolsäure auf seine Löslichkeit in Wasser geprüft, und gefunden, dafs 1 Theil davon 31,1 Theile Wasser von 15° C. erfordert, was genau mit dem von Professor Schulze ermittelten Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmt.

Was die Krystallform der aus der krystallinischen und der syrupartigen Säure gewonnenen Bleisalze betrifft, so sind die Krystalle der krystallinischen Säure nach einer Bestimmung, die ich der Güte des Herrn Professor Naumann verdanke, entschieden monoklinisch, und zwar beträgt der Winkel C 82°36′, so dafs die schiefe Basis a nur um $7^1/_2{}^0$ von der horizontalen Lage abweicht. Die Formen sind :



$$a = 0P, \quad d = \infty P, \quad b = \infty P \infty$$

und bilden theils kurz säulenförmige, theils tafelartige Krystalle, wenn b sehr vorwaltet; die Winkel sind :

b : d = 129°10′
d : d = 78° 6′
a : b = 97°24′
a : d = 94°40′

annäherungsweise, die beiden letzten am genauesten.

Die spiefsigen Krystalle des Bleisalzes der syrupartigen Säure *erscheinen* ganz wie Krystalle des rhombischen Systems, doch können sie nach dem Urtheil des Herrn Professor Naumann gleichfalls monoklinisch sein, was sich jedoch nicht entscheiden liefs, weil die Flächen, welche allein Aufschlufs geben können, dermafsen gerieft und auch gekrümmt waren, dafs sie keine Messung gestatteten.

Es ist mir nicht gelungen, das eine Salz unter sonst gleichen Umständen in den Formen des anderen Salzes krystallisirt zu erhalten.

Ich habe noch die *Silbersalze* beider Säuren untersucht, und dabei gefunden, dafs, während das der krystallinischen Säure leicht und schön krystallisirt, das der syrupartigen Säure so leicht zersetzbar ist, dafs es nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte.

Das Silbersalz der krystallisirten Säure enthält lufttrocken Krystallwasser, welches dasselbe bei 100° C. verliert; bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt.

0,7315 Grm. dieses lufttrockenen Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,4045 Grm. Silber, entsprechend 55,3 pC. Silber. Der Wasserverlust desselben lufttrockenen Salzes beim Erhitzen auf 100° C. betrug 4,3 pC. — Das nach der Formel $AgO . C_4H_3O_6 + HO$ zusammengesetzte Salz enthält 56,2 pC. Silber und 4,7 pC. Wasser. Die Formel $2(AgO . C_4H_3O_6) + 3 HO$ verlangt 54,9 pC. Silber und 6,8 pC. Wasser.

Bemerkungen zu vorstehenden Abhandlungen;

von *H. Kolbe.*

Auf Grund folgender theoretischer Erwägungen glaube ich annehmen zu dürfen, dafs es nicht blofs zwei isomere Glycolsäuren giebt, sondern dafs Isomerien derselben Art bei allen Oxysäuren vorkommen. Die Essigsäure, mit der Kohlensäure verglichen, enthält ein Atom Sauerstoff der letzteren durch Methyl ersetzt, oder, was gleichbedeutend ist, sie hat die Zusammensetzung der Ameisensäure, und besitzt an Stelle des einen, den Sauerstoff der Kohlensäure vertretenden Wasserstoffatoms, Methyl. Aus diesem Methyl kann nun auf zweierlei Weise die zwei Sauerstoffatome mehr enthaltende Oxyverbindung $C_2H_3O_2$ hervorgehen, nämlich einmal dadurch, dafs das Oxyl HO_2 für eins der gleichwerthigen drei Wasserstoffatome des Methyls in gleicher Weise substituirend eintritt, wie ein Atom Chlor im einfach-gechlorten Methyl als Substitut von einem Atom Wasserstoff fungirt, und zweitens dadurch, dafs das Methyl, als solches den Wasserstoff des Oxyls substituirend, ein dem Oxyl homologes Methyloxyl bildet. Die Verschiedenheit dieser beiden isomeren Verbindungen ist hiernach leicht verständlich, und etwa ähnlicher Art, wie das Amidoradical $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}$ der Amidobenzoësäure sich von dem isomeren Phenylamid $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ der Carbanilidsäure unterscheidet.

Um jene beiden Oxyverbindungen auch durch einen Namen von einander zu unterscheiden, möchte ich die erstere, nämlich dasjenige Methyl, welches ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Oxyl substituirt enthält, als *Oxymethyl*, und die andere Verbindung als *Methoxyl* bezeichnen.

Diese Verschiedenheit läfst sich leicht auch symbolisch ausdrücken, etwa durch folgende Formeln :

$$\text{Oxymethyl } C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Methoxyl } (C_2H_3)O_2.$$

Setzt man diese beiden Werthe an die Stelle des Methyls der Essigsäure (Methylkohlensäure), so resultiren zwei isomere Oxyessigsäuren, nämlich :

$$\text{Oxymethylkohlennsäure } HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[\dot{C}_2O_2]O$$

$$\text{und Methoxylkohlensäure } HO\,.\,(C_2H_3O_2)[C_2O_2]O.$$

Es läfst sich leicht voraussagen, dafs diese beiden Säuren, wenn auch einander vielleicht sehr ähnlich, doch bestimmt von einander verschieden sind. Falls nicht die eine von beiden so wenig stabil ist, dafs sie sich gleich bei ihrer Bildung durch Umsetzung der Elemente in die andere verwandelt, so ist mit ziemlicher Gewifsheit anzunehmen, dafs von den vielen verschiedenen Darstellungsweisen der Glycolsäure die eine Oxymethyl enthaltende, und die andere Methoxyl enthaltende Glycolsäure liefern wird, und dafs speciell die aus der Monochloressigsäure (vielleicht auch die aus der Amidoessigsäure) hervorgehende Glycolsäure jene Oxymethylkohlensäure ist. Ich halte es ferner nicht für unwahrscheinlich, dafs die durch directe Oxydation des Alkohols gewonnene Glycolsäure Methoxylkohlensäure ist.

Vielleicht hat die Verschiedenheit der Milchsäure und Fleischmilchsäure einen gleichen Grund; es würde dann die eine als Oxyäthylkohlensäure und die andere als Aethoxylkohlensäure anzusprechen sein.

Wenn die Annahme sich als richtig erweist, dafs die Verschiedenheit der Benzoësäure und Salylsäure daher rührt, dafs sie zwei verschiedene isomere Radicale von der Zusammensetzung $C_{12}H_5$ enthalten, welche „Benzyl“ und „Phenyl“ genannt sind, so existiren voraussichtlich nicht

weniger als vier isomere Säuren von der Zusammensetzung der Salicylsäure. Drei derselben, die Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure, sind bereits bekannt. Beide letztere sind vermuthlich Abkömmlinge der das Phenylradical enthaltenden Salylsäure, die Paraoxybenzoësäure vielleicht Oxyphenylkohlensäure $HO . C_{12}\left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\}[C_2O_2]O$ nnd die Salicylsäure dann Phenoxylkohlensäure $HO . (C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]O$. Darf man annehmen, dafs die von der Amidobenzoësäure abstammende Oxybenzoësäure der Paraoxybenzoësäure analog zusammengesetzt ist, nur statt Oxyphenyl das isomere Oxybenzyl enthält, so mufs die noch aufzufindende vierte isomere Oxysäure in ihrer Zusammensetzung der Salicylsäure entsprechen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

12. Kleinere Mittheilungen.

Die folgenden, schon vor längerer Zeit ausgeführten Untersuchungen konnten aus verschiedenen Gründen nicht vollendet werden, mit ihrer Veröffentlichung wird aber vielleicht dem einen oder anderen Chemiker gedient.

1. Ueber Hipparaffin und Hipparin;

von *J. Maier.*

Bei gelindem Erwärmen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure liefern Benzoësäure und Hippursäure

zuletzt sämmtlichen Kohlenstoff als Kohlensäure, aus der Hippursäure entstehen aber vorher einige andere gut characterisirte stickstoffhaltige Verbindungen. Schwarz *) entdeckte das Hipparaffin und wies das Auftreten des Benzamids nach, denen sich jetzt noch ein dritter Körper, das Hipparin, hinzugesellt, so dafs von der Hippursäure bis zur Benzoësäure folgende Zwischenproducte entstehen :

$Ꞓ_9H_9NΘ_3$ = Hippursäure
$Ꞓ_8H_9NΘ_2$ = Hipparin
$Ꞓ_8H_7NΘ$ = Hipparaffin
$Ꞓ_7H_7NΘ$ = Benzamid
$Ꞓ_7H_6Θ_2$ = Benzoësäure.

Hipparaffin $Ꞓ_8H_7NΘ$. — Hippursäure wird mit verdünnter Schwefelsäure zum Brei angerührt und nach Zusatz von Bleisuperoxyd in gelinder Wärme 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Die Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung verdunstet, Benzoësäure und noch unzersetzte Hippursäure durch Waschen mit Sodalösung entfernt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, welches Hipparaffin ungelöst läfst und das Hipparin beim Erkalten abscheidet.

Bei der Verbrennung des Hipparaffins lieferten:

0,226 Grm. = 0,02289 Grm. Stickstoff.
0,224 Grm. = 0,592 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $Ꞓ_8H_7NΘ$		Gefunden
Ꞓ	96	72,18	72,08
H	7	5,26	5,50
N	14	10,53	10,13
Θ	16	12,03	—
	133	100,00.	

*) Diese Annalen LXXV, 201.

Die Eigenschaften des Hipparaffins sind : weifse, seideglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 210° schmelzen, beim Erkalten krystallinisch erstarren, schon unter 100° in geringer Menge zu feinen Nadeln sublimiren, mit leuchtender Flamme unter Zurücklassung von wenig leicht verbrennlicher Kohle verbrennen, sich wenig in heifsem, nicht in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether, besonders in der Wärme lösen. Es löst sich nicht in verdünnter oder concentrirter Kalilauge, entwickelt erst bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Wasser aus diesen Lösungen nicht wieder gefällt. Mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt tritt aller Kohlenstoff als Kohlensäure auf.

Rauchende Salpetersäure löst das Hipparaffin unter Gasentwickelung, und nach der Neutralisation mit Soda giebt die eingedampfte Lösung mit Salzsäure einen Niederschlag von Benzoësäure. (Das aus dieser Säure dargestellte Silbersalz enthielt 47,00 pC. Silber; benzoësaures Silber verlangt 47,16 pC.) Beim Erhitzen des Hipparaffins auf 200 bis 220° im Salzsäurestrom geht ein farbloses Oel über, das krystallinisch erstarrt.

Hipparin $Ɛ_8H_9NΘ_2$. — Die Darstellung ist beim Hipparaffin beschrieben. Das Hipparin krystallisirt in grofsen, seideglänzenden, fächerförmig vereinigten weifsen Nadeln, schmilzt bei 45,7°, erstarrt bei etwa 20°, brennt mit leuchtender Flamme, löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser.

0,153 Grm. lieferten 0,355 Grm. Kohlensäure und 0,091 Grm. Wasser.

0,1755 Grm. lieferten 0,015 Grm. Stickstoff.

Menge der Kohlensäure wurde dagegen volumetrisch und durch Wägung bestimmt.

1. 0,1375 Grm. Chelidonsäure bei 100° getrocknet lieferten 29,2 CC. Kohlensäure (bei 0° und 760 MM. Barometerstand).
2. 0,169 Grm. Chelidonsäure bei 100° getrocknet lieferten 36,4 CC. Kohlensäure (bei 0° und 760 MM. Barometerstand).
3. 0,513 Grm. Chelidonsäure bei 100° getrocknet lieferten 0,2090 Grm. Kohlensäure.
4. 0,327 Grm. Chelidonsäure bei 100° getrocknet lieferten 0,132 Grm. Kohlensäure.

1.	2.	3.	4.	
42,0	42,6	40,7	40,4	pC. Kohlensäure.

Der beim Erhitzen der Chelidonsäure in der Retorte bleibende Rückstand wurde vollständig mit heifsem Wasser erschöpft, welches schwarze, glänzende Kohle zurückliefs (0,3775 Grm. Chelidonsäure lieferten 0,0465 Grm. = 12,3 pC. bei 100° getrockneter Kohle). Die wässerige Lösung schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade braune Flocken ab, nach deren Entfernung die Verdunstung über Schwefelsäure vollendet wurde. Es blieb eine braungelbe, krystallinische, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht oder wenig lösliche Masse, deren concentrirte wässerige Lösung auf Zusatz von Weingeist mikroscopische Nadeln absetzte. Salpetersaures Silber brachte in der Lösung einen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen löste, beim Erkalten wieder in mikroscopischen, concentrisch gruppirten Nadeln abschied. — Um dieses Silbersalz zur Analyse hinlänglich rein zu bekommen, wurde es in heifsem Wasser gelöst, das Filtrat verdunstet, von einem abgeschiedenen schwärzlichen Pulver filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es setzten sich kleine gelbe, zu Wärzchen vereinigte Nadeln ab und aus der weiter abgedampften Mutterlauge noch lange dicke Nadeln. Die zuerst angeschossenen kleinen Wärzchen waren in reinem Wasser schwer, nach Zusatz von etwas Salpetersäure leichter

löslich; sie wurden deshalb aus ganz verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,2425 Grm. lieferten 0,111 Grm. Chlorsilber = 34,4 pC. Silber.

0,1485 Grm. lieferten 0,0695 Grm. Chlorsilber = 35,2 pC. Silber.

Die vom Chlorsilber filtrirte Flüssigkeit setzte nach dem Eindampfen fast weifse Nadeln der Säure ab, die bei etwa 230° schmolzen und anfingen sich zu bräunen, und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurden :

0,1485 Grm. lieferten 0,2355 Grm. Kohlensäure und 0,0495 Grm. Wasser, entsprechend 43,2 pC. Є und 3,7 pC. H.

Die Formel $Є_{15}H_{14}Θ_{14}$ verlangt 43,1 pC. Є und 3,3 pC. H und das Silbersalz $Є_{15}H_{12}Ag_2Θ_{14}$ 34,2 pC. Silber, welche Zahlen mit den gefundenen ziemlich übereinstimmen. Es soll damit aber nicht gesagt werden, dafs durch diese wenigen quantitativen Bestimmungen die Formel der Säure schon festgestellt wäre.

Drei bis vier Grm. Chelidonsäure wurden in einer Retorte mit Wasser angerührt und nach und nach unter gelindem Erwärmen Brom hinzugefügt, bis ein Ueberschufs desselben vorhanden war. Es bildete sich ohne Gasentwickelung ein schweres Oel und bei der Destillation gingen mit den Wasserdämpfen Oeltropfen über. Die Producte der Einwirkung waren aufser Bromwasserstoff : 1) ein schweres Oel im Retortenrückstande; 2) eine wässerige Flüssigkeit im Retortenrückstande und 3) ein mit den Wasserdämpfen übergegangenes Oel, schwerer als Wasser.

1) Das Oel im Retortenrückstande erstarrte beim Erkalten zu einer gelblichen, strahlig-krystallinischen Masse; die ätherische Lösung gab beim freiwilligen Verdunsten eine fast weifse, strahlige Krystallmasse, die nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurde.

1. 0,291 Grm. lieferten 0,078 Grm. Kohlensäure und 0,016 Grm. Wasser.

2. 0,4875 Grm. lieferten 0,131 Grm. Kohlensäure und 0,010 Grm. Wasser.

3. 0,3875 Grm. lieferten 0,8053 Grm. Bromsilber.

Berechnet nach der Formel			Gefunden		
C_3HBr_5O			1.	2.	3.
C	36	7,9	7,3	7,3	—
H	1	0,2	0,6	0,2	—
Br	400	88,3	—	—	88,4
O	16	3,6	—	—	—
	453	100,0.			

Diese Substanz ist in Wasser unlöslich und schmilzt beim Erhitzen damit zu einem schweren, wasserhellen Oel, das beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, ist leicht löslich in Aether, wenig löslich in kaltem Weingeist, beim Kochen damit schmelzend und sich allmälig lösend und aus der Lösung nicht beim Erkalten, wohl aber auf Zusatz von Wasser sich milchig abscheidend. Concentrirte Schwefelsäure läfst sie in der Kälte unverändert; in der Wärme erfolgt Lösung und Gasentwickelung und die Flüssigkeit färbt sich röthlich. Ammoniak löst sie beim Kochen, in Sodalösung ist sie unlöslich. Ein bestimmter Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden. Bei verschiedenen Versuchen begann die Substanz bei 60 bis 74° zu schmelzen, war jedoch erst bei etwa 93°, bei einem Versuch jedoch noch nicht bei 100° vollständig geschmolzen. Bei etwa 170° begann sie sich unter Bräunung zu zersetzen.

Diese Substanz besitzt die Zusammensetzung des fünffach-gebromten Acetons und stimmt mit demselben auch in allen Eigenschaften mit Ausnahme des Verhaltens in höherer Temperatur überein. — Zu reinem Aceton wurde nach und nach wasserfreies Brom gefügt, und als in der Kälte keine Einwirkung mehr erfolgte, nach Zusatz von überschüssigem Brom in einem Kölbchen mit verkehrt angefügtem Kühlapparat in directem Sonnenlicht erhitzt. Das Product war

ein schwärzliches, die Augen stark reizendes Oel und eine darüber befindliche wässerige Flüssigkeit. Das schwarze Oel wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen, in einer Mischung von Weingeist und Chloroform gelöst und durch Verdunstung daraus in Nadeln gewonnen, die nach dem Abwaschen zwischen Papier nochmals aus Aether umkrystallisirt wurden, und theils in langen weifsen seideglänzenden Nadeln anschossen, theils sich als strahlig-krystallinische, schwach gelblich gefärbte Masse abschied. Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure schien sich die Substanz etwas zu verflüchtigen.

1. 0,284 Grm. lieferten 0,084 Grm. Kohlensäure und 0,010 Grm. Wasser.
2. 0,416 Grm. lieferten 0,859 Grm. Bromsilber.
3. 0,1405 Grm. lieferten 0,292 Grm. Bromsilber.

Berechnet nach der Formel C_8HBr_5O			Gefunden 1.	2.	3.
C	36	7,9	8,1	—	—
H	1	0,2	0,4	—	—
Br	400	88,3	—	87,9	88,5
O	16	3,6	—	—	—
	453	100,0.			

Das Verhalten gegen Wasser, Weingeist, Aether, concentrirte Schwefelsäure, Ammoniak und Sodalösung war genau so, wie es oben bei der isomerischen, aus Chelidonsäure gewonnenen Substanz angegeben wurde. Sie schmilzt aber constant bei 71 bis 72° und beginnt schon bei 120 bis 130° sich zu bräunen.

2) Aus der wässerigen Lösung des Retortenrückstandes setzten sich bei der Concentration Krystalle von Oxalsäure ab, die leicht an ihren Eigenschaften erkannt wurde.

3) Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel besafs nach dem Waschen mit verdünntem Kali den Geruch

des Chloroforms, und eine Brombestimmung zeigte, dafs es die Zusammensetzung des Bromoforms besafs.

0,7545 Grm. lieferten 1,6857 Grm. Bromsilber = 95,1 pC. Brom; Bromoform enthält 94,9 pC. Brom.

Sieht man dieses Bromoform als ein secundäres Product der Einwirkung des Broms auf Chelidonsäure an, so läfst sich die Zersetzung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$Є_7H_4Θ_6 + 10\,Br + 3\,H_2Θ = Є_2HBr_5Θ + 5\,HBr + 2\,Є_2H_2Θ_4.$$

3. Ueber Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure;

von *Demselben.*

Schon Robiquet beobachtete bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf trockene Citronensäure das Auftreten von Kohlenoxyd, Kohlensäure und über 100° von schwefliger Säure, ferner dafs der Rückstand beim Vermischen mit Wasser den Geruch des Acetons entwickelte.

Ekman (dessen Versuche nicht veröffentlicht sind) konnte diese Resultate im Allgemeinen bestätigen; er wies nach, dafs das Aceton schon gleich zu Anfang der Zersetzung, noch ehe Kohlensäure auftritt, sich bildet; er stellte die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium dar, fand aber den Siedepunkt nicht bei 56°, sondern bei 75° liegend.

Zu den folgenden Versuchen wurden 2 Theile concentrirter Schwefelsäure mit 1 Theil getrockneter Citronensäure im Wasserbade erwärmt; unter allmäliger Bräunung trat Lösung der Masse und stürmische Gasentwickelung ein und nach Zusatz von Wasser war der Geruch nach Aceton deutlich zu bemerken. Die Versuche, die aus einer gewissen

Quantität Citronensäure austretende Menge Kohlensäure und Kohlenoxyd genau zu bestimmen, scheiterten daran, dafs (wie schon Ekman fand) immer ein Theil Citronensäure unzersetzt bleibt, auch bei Anwendung verhältnifsmäfsig gröfserer Mengen Schwefelsäure, und bei stärkerem Erhitzen das Auftreten der schwefligen Säure und die Schwärzung der Masse eine tiefer eingreifende Zersetzung andeuten. Die Versuche scheinen aber auf ein constantes Verhältnifs zwischen der austretenden Kohlensäure zum Kohlenoxyd hinzuweisen, wefshalb sie hier einen Platz finden mögen.

Die mit Schwefelsäure getrockneten und über Bleisuperoxyd zur Entfernung der schwefligen Säure geleiteten Gase wurden zuerst durch einen gewogenen Kaliapparat, dann über glühendes Kupferoxyd und wieder durch einen gewogenen Kaliapparat geleitet; die Gewichtszunahme des ersten Kaliapparats (a) mufste also die Menge der Kohlensäure, die des zweiten (b) die des Kohlenoxyds angeben.

		Gewichtszunahme a.	b.
1.	1,193 Grm. Citronensäure	0,329	0,1835
2	0,836 „ „	0,216	0,1365
3.	0,7900 „ „	0,239	0,1500
4.	0,9045 „ „	0,2155	0,1355

An Kohlenstoff sind demnach ausgetreten:

	1.	2.	3.	4.	Mittel
in Form von Kohlensäure	7,5	7,0	8,3	6,5	7,3 pC.
in Form von Kohlenoxyd	4,2	4,4	5,2	4,1	4,5 pC.
im Ganzen	11,7	11,4	13,5	10,6	11,8 pC.

Das Verhältnifs des als Kohlensäure zu dem des als Kohlenoxyd ausgetretenen Kohlenstoffs ist also annähernd 5 : 3

1.	2.	3.	4.	Mittel
5 : 2,8	5 : 3,1	5 : 3,1	5 : 3,2	5 : 3,1.

Die beim Erwärmen der Citronensäure mit Schwefelsäure bis zum Auftreten des deutlichen Geruchs nach

schwefliger Säure bleibende Masse wurde mit dem vierfachen Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Blei bis zur Fällung aller Schwefelsäure versetzt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von etwas Blei befreit, in zwei Theile getheilt, der eine Theil mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, der andere hinzugemischt und auf dem Wasserbade verdunstet. Es blieb ein dicker brauner Syrup, der beim Erkalten zu einer wawellitartigen Krystallmasse erstarrte, deren Reinigung wegen der klebrigen Beschaffenheit der Mutterlauge äufserst schwierig war; Thierkohle wirkte nur wenig entfärbend und Waschen mit Weingeist führte ebenfalls nicht zum gewünschten Resultat. Als aber das Eindampfen der Lösung des Baryumsalzes bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur ausgeführt wurde, schieden sich aus der noch nicht sehr concentrirten Flüssigkeit kleine fettglänzende gelbe Krystalle, von welchen die Mutterlauge abgeprefst werden konnte; in einigen Fällen trat die Krystallisation der in niedriger Temperatur eingedampften Flüssigkeit erst auf Zusatz von Weingeist ein, die Krystalle zeigten dann ausgezeichneten Fettglanz und waren nur sehr schwach gelblich gefärbt. Zur Analyse wurden sie bei 60 bis 70° getrocknet, weil bei 100° schon Bräunung bemerkbar wurde.

1. 0,3845 Grm. lieferten 0,337 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser.
2. 0,457 Grm. lieferten 0,378 Grm. Kohlensäure und 0,1305 Grm. Wasser.
3. 0,378 Grm. lieferten 0,1735 Grm. schwefelsaures Baryum.
4. 0,328 Grm. lieferten 0,1515 Grm. schwefelsaures Baryum.
5. 0,2355 Grm. mit rauchender Salpetersäure und Chlorbaryum mehreremal im Wasserbade zur Trockne gebracht lieferten 0,228 Grm. schwefelsaures Baryum.
6. 0,428 Grm. ebenso behandelt lieferten 0,4070 Grm. schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel $C_5H_7BaSO_5$			Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	60	24,2	23,9	22,6	—	—	—	—
H	7	2,8	3,1	3,2	—	—	—	—
Ba	68	27,7	—	—	27,0	27,2	—	—
S	32	12,9	—	—	—	—	13,3	13,0
O	80	32,4	—	—	—	—	—	—
	247	100,0.						

Die folgende Gleichung, in welcher aber das in geringer Menge auftretende Aceton keine Berücksichtigung findet, giebt vielleicht ein richtiges Bild von der Zersetzung der Citronensäure durch Schwefelsäure :

$$3\,C_6H_8O_7 + 2\,SH_2O_4 = 2\,C_5H_8SO_5 + 5\,CO_2 + 3\,CO + 6\,H_2O.$$

Dieses Baryumsalz röthet Lackmuspapier, löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist und wird von demselben aus der concentrirten wässerigen Lösung gefällt; bei 100° färbt es sich dunkler, bleibt aber noch vollkommen löslich in Wasser, beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht es sich unter Schwärzung wurmartig auf; mit rauchender Salpetersäure eingedampft bildet sich schwefelsaures Baryum. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt von neutralem essigsaurem Blei, Sublimat, salpetersaurem Silber und Eisenchlorid; basisch-essigsaures Blei erzeugt einen weifsen flockigen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst, beim Erkalten wieder abscheidet.

Kohlensaures Baryum wird nur langsam von der Lösung des Baryumsalzes gelöst; neutralisirt man die Lösung mit Barytwasser, so bleibt sie in der Kälte klar, aber beim Erwärmen tritt Trübung ein und beim Kochen fällt kohlensaures Baryum. Diese Reaction wurde weiter verfolgt.

Durch die Flüssigkeit, aus welcher beim Kochen das kohlensaure Baryum gefallen war, wurde zur Entfernung des überschüssigen Baryumhydrats Kohlensäure geleitet und sie

dann bis zum Erscheinen einer Krystallhaut im Wasserbade verdunstet. Sie färbte sich dabei braun und erstarrte beim Erkalten zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche auf einem Filter durch Waschen mit Weingeist von der braunen Mutterlauge befreit wurde; aus dieser wurde durch Eindampfen noch mehr Salz gewonnen.

Dieses Baryumsalz ist nach dem Waschen mit Weingeist blendend weifs, nach dem Trocknen bei 100⁰ eine blätterige, leicht zerreibliche Masse, reagirt neutral, löst sich leicht in Wasser, viel weniger in Weingeist und bläht sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Schwärzung auf.

1. 0,714 Grm. lieferten 0,4595 Grm. Kohlensäure und 0,1655 Grm. Wasser.
2. 0,533 Grm. lieferten 0,300 Grm. schwefelsaures Baryum.
3. 0,441 „ „ 0,247 „ „ „
4. 0,347 Grm. mit Chlorbaryum und rauchender Salpetersäure zur Trockne gebracht lieferten 0,3905 Grm. schwefelsaures Baryum.
5. 0,4050 Grm. ebenso behandelt lieferten 0,4605 Grm. schwefelsaures Baryum.

Berechnet nach der Formel $C_3H_5BaSO_4$			Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C	36	17,5	17,5	—	—	—	—
H	5	2,4	2,6	—	—	—	—
Ba	68	33,4	—	33,1	32,9	—	—
S	32	15,6	—	—	—	15,4	15,6
O	64	21,1	—	—	—	—	—
	205	100,0.					

Die wässerige Lösung des Baryumsalzes mit Kupfervitriol ausgefällt und nach der Filtration verdunstet, erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche nach dem Umrühren als ein Brei von feinen, seideglänzenden grünen Nadeln erscheint, die sich in Weingeist wenig oder gar nicht lösen.

Wird aus dem reinen Baryumsalze das Baryum mit Schwefelsäure gefällt, so tritt beim Erwärmen der Geruch

nach Aceton nicht auf, der aber sogleich sehr deutlich bemerkbar wird, wenn man die durch Kochen des Salzes $\text{G}_5\text{H}_7\text{BaS}\Theta_5$ mit Barytwasser gewonnene Flüssigkeit mit Schwefelsäure vermischt.

Die Bildung der Säure $\text{G}_3\text{H}_6\text{S}\Theta_4$ aus der Säure $\text{G}_5\text{H}_8\text{S}\Theta_5$ läfst sich sehr leicht erklären, wenn man eine Einwirkung des Sauerstoffs der Luft annimmt :

$$\text{G}_5\text{H}_8\text{S}\Theta_5 + 4\,\Theta = \text{G}_3\text{H}_6\text{S}\Theta_4 + 2\,\text{G}\Theta_2 + \text{H}_2\Theta.$$

Es mag hier noch bemerkt werden, dafs (wie schon Ekman fand) Citraconsäureanhydrid mit rauchender Schwefelsäure bei 100° noch kein Gas entwickelt, bei 150 bis 160° ziemlich viel Kohlensäure liefert, dem sich bei 220° noch Kohlenoxyd beimengt; bei andauernder Einwirkung dieser Temperatur bleibt eine consistente schwarze Masse.

---

4. Ueber die Bleisalze einiger organischer Säuren;

von Dr. *R. Otto.*

In den zu den fetten Säuren und verwandten Gruppen gehörenden Verbindungen ist in der Regel ein Radical angenommen worden, dessen Atomigkeit gleich der Differenz zwischen den Verwandtschaftseinheiten der Kohlenstoffatome (diese nach der Formel $2n + 2$ berechnet) und den Verwandtschaftseinheiten der übrigen damit verbundenen Elemente ist. Wo die Eigenschaften der Verbindungen nicht der berechneten Atomigkeit des Radicals entsprechen, ist in sehr vielen Fällen nachgewiesen, dafs diese Verbindungen s. g. nicht geschlossene Molecule sind, die sich durch directe Addition mit H, Br u. s. w. vereinigen. Ich will hier nur an einige in dieser Richtung ausgeführte Untersuchungen der letzten Zeit erinnern, die zu sehr interessanten Entdeckungen

geführt haben : an die Umwandlung der Acrylsäure in Propionsäure, des Acroleïns in Propylalkohol (Linnemann), des Aethylenoxyds und Aldehyds in Weingeist (Wurtz), der Acetone in Alkohole (Friedel), der Fumarsäure und Maleïnsäure in Bernsteinsäure, der Itaconsäure und Citraconsäure in Brenzweinsäure (Kekulé), des Zuckers in Mannit (Linnemann).

Bei den Säuren findet häufig keine Uebereinstimmung zwischen der Atomigkeit und Basicität statt, es lassen sich in ihnen nicht alle typischen Wasserstoffatome gleich leicht durch Metalle ersetzen. Bekanntlich hat man dieses so erklärt, dafs die durch Metalle nicht ersetzbaren Wasserstoffatome noch von dem Alkohol herrührten, von welchem die Säure durch Oxydation abgeleitet werden kann. Diese alkoholischen Wasserstoffatome lassen sich jedoch zuweilen durch Blei substituiren, wie z. B. bei der Weinsäure alle 4 At. H, bei der Zuckersäure und Schleimsäure alle 6 At. H aufserhalb des Radicals ersetzt worden sind, und ich hoffte auch an einigen anderen Säuren diese Ersetzung durch Blei bewirken und die Atomigkeit mit der Basicität in Einklang bringen zu können. Als ich mich schon einige Zeit mit dieser Untersuchung beschäftigt hatte, erhielt ich erst Kenntnifs von den Arbeiten Krug's, die 1861 in der Zeitschrift für gesammte Naturwissenschaften veröffentlicht sind. Nichtsdestoweniger will ich auch die von mir gewonnenen Resultate mittheilen, welche theils zur Bestätigung, theils zur Ergänzung der seinigen dienen können.

Die einzige Schwierigkeit bei der Darstellung der Bleisalze liegt in der vollkommenen Ausschliefsung der Kohlensäure. Ich habe im Ganzen dasselbe Verfahren befolgt, wie Krug. In den überschüssigen, kochenden, klaren Bleiessig wurde die entweder vollständig, oder nur annähernd neutralisirte Lösung der zu untersuchenden Säure getropft und nun

2 bis 6 Stunden im lebhaften Sieden erhalten, indem von Zeit zu Zeit vollkommen ausgekochtes Wasser nachgegossen wurde. Das Bleisalz lagerte sich beim Erkalten der Flüssigkeit meist sehr schnell zu Boden und konnte durch wiederholtes Decantiren leicht ausgewaschen werden.

Aepfelsäure. — Die Stellung dieser Säure zwischen Bernsteinsäure und Weinsäure macht die Formel $\left.\begin{matrix} C_4\overset{\prime\prime\prime}{H}_3O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ wahrscheinlich. Die Versuche haben aber — übereinstimmend mit denen Krug's — ergeben, dafs in der Aepfelsäure 4 At. H durch Blei ersetzbar sind, wie die folgenden, mit Salzen verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen darthun. Die analysirte Substanz war bei 150° getrocknet. Es lieferten :

1. 0,332 Grm. 0,3660 SPb_2O_4 = 0,2504 = 75,4 pC. Pb.
2. 0,555 „ 0,6150 „ = 0,4207 = 75,8 „ „
3. 0,286 „ 0,3160 „ = 0,2162 = 75,6 „ „
4. 0,678 „ 0,7520 „ = 0,5145 = 75,9 „ „
5. 1,144 „ 1,2670 „ = 0,8668 = 75,8 „ „
6. 1,473 „ 0,4455 CO_2 und 0,0850 H_2O = 8,2 pC. C und 0,6 pC. H.
7. 0,570 Grm. 0,6330 SPb_2O_4 = 0,4331 = 76,0 pC. Pb.
8. 0,6845 „ 0,7630 „ = 0,5221 = 76,3 „ „
9. 0,992 „ 0,2900 CO_2 und 0,0550 H_2O = 8,0 pC. und 0,6 pC. H.

Diese Analysen führen zur Formel $C_4H_2Pb_4O_5$:

	berechnet		gefunden								
C_4	148	8,8	—	—	—	—	—	8,2	—	—	8,0
H_2	2	0,4	—	—	—	—	—	0,6	—	—	0,6
Pb_4	416	76,2	75,4	75,8	75,6	75,9	75,8	—	76,0	76,3	—
O_5	80	14,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	546	100,0.									

Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch 1 Mol. Wasser, das bei 150° entweicht; die Formel $C_4H_2Pb_4O_5 + H_2O$ ver-

langt für $H_2\Theta$ 3,2 pC., gefunden wurden in drei Bestimmungen 3,2, 3,9, 3,5 pC. — Das Salz ist amorph, leicht löslich in Salpetersäure, schwieriger in Essigsäure.

Neutralisirt man die Lösung der Aepfelsäure fast vollständig, so fallen basische Bleisalze von verschiedener Zusammensetzung, was Krug bestätigt. — So erhielt ich z. B. ein Bleisalz, dessen Bleigehalt zu 73,8 und 73,7 pC. gefunden wurde, was mit der Formel $\Theta_4H_4Pb_2\Theta_5 + Pb_2\Theta$, welche 73,8 pC. Blei verlangt, übereinstimmen würde. Salze anderer Darstellungen ergaben :

Θ	6,9	7,5	7,7
H	0,7	0,5	0,5
Pb	77,5	76,9	—

Maleïnsäure. — Beim Eintröpfeln der theilweise mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure in Bleiessig entsteht ein Niederschlag, der sich anfangs beim Kochen löste und später als krystallinisches Salz wieder abschied; es ist leicht in Salpetersäure, schwierig in Essigsäure löslich.

Bei 140⁰ getrocknet lieferten :

1. 0,3910 Grm. 0,4340 $SPb_2\Theta_4$ = 0,2969 = 76,1 pC. Pb.
2. 0,5490 „ 0,1705 Grm. $\Theta\Theta_2$ und 0,0245 Grm. $H_2\Theta$ = 8,5 pC. Θ und 0,5 pC. H.

Berechnet nach der Formel $\Theta_4H_2Pb_2\Theta_4 + Pb_2\Theta$			Gefunden
Θ_4	48	8,8	8,5
H_2	2	0,4	0,5
Pb_4	416	76,2	76,1
Θ_6	80	14,6	—
	546	100,0.	

Das bei 100⁰ getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser.

Fumarsäure. — Das Bleisalz ist ein in Salpetersäure leicht löslicher amorpher Niederschlag.

Bei 150⁰ getrocknet lieferten :

1. 2,0660 Grm. 2,2960 SPb_2O_4 = 1,5709 = 76,0 pC. Pb.
2. 1,5360 „ 0,4690 CO_2 und 0,0675 H_2O = 8,3 pC. C und 0,4 pC. H.

Berechnet nach der Formel $C_4H_2Pb_2O_4 + Pb_2O$			Gefunden
C_4	48	8,8	8,3
H_2	2	0,4	0,4
Pb_4	416	76,2	76,0
O_5	80	14,6	—
	546	100,0.	

Bei 100° getrocknet enthält es 1 Mol. H_2O, das bei 150° entweicht. Gefunden wurden 1,2 pC., die Rechnung verlangt 1,6 pC.

Citronensäure. — Die mit Ammoniak annähernd neutralisirte Lösung der Säure mit einem grofsen Ueberschufs von Bleiessig sechs Stunden gekocht, gab ein Salz, welches bei 200° getrocknet die Zusammensetzung eines vierbasisch-citronensauren Salzes besafs. Es lieferten :

1. 0,7100 Grm. 0,3080 CO_2 und 0,0480 H_2O = 11,8 pC. C und 0,8 pC. H.
2. 0,3020 Grm. 0,3030 SPb_2O_4 = 0,2073 = 68,6 pC. Pb.
3. 0,4010 „ 0,4045 „ = 0,2767 = 69,0 „ „

Berechnet nach der Formel $C_6H_4Pb_4O_7$			Gefunden		
C_6	72	11,9	11,8	—	—
H_4	4	0,7	0,8	—	—
Pb_4	416	68,9	—	68,6	69,0
O_7	112	18,5	—	—	—
	604	100,0.			

Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch 1 Mol. H_2O, welches es bei 200° ohne sich zu färben verliert. Gefunden wurden 3,0 pC. H_2O, die Rechnung verlangt 2,9 pC. H_2O.

Das Salz ist amorph, löst sich in Salpetersäure und Essigsäure, liefert nach Abscheidung des Blei's mit Schwefel-

wasserstoff Citronensäure mit allen ihren characteristischen Eigenschaften.

Der Citronensäure kommt demnach die Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4\Theta_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\}\Theta_4 \text{ zu.}$$

Aufser diesem vierbasischen Salze habe ich beim Kochen von citronensaurem Ammonium mit weniger Bleiessig während zweier Stunden ein basisches Salz von der Formel $C_6H_5Pb_3\Theta_7 + Pb_2\Theta$ erhalten.

Bei 150° getrocknet lieferten :

1. 0,2420 Grm. 0,2560 $SPb_2\Theta_4$ = 0,1751 = 71,8 pC. Pb.
2. 0,2825 „ 0,2425 „ = 0,1659 = 71,3 „ „
3. 0,3830 „ 0,1405 $C\Theta_2$ und 0,0250 $H_2\Theta$ = 10,0 pC. C und 0,7 pC. H.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_6	72	9,9	—	—	10,0
H_5	5	0,7	—	—	0,7
Pb_5	520	71,7	71,8	71,3	—
Θ_8	128	17,7	—	—	—
	725	100,0.			

Das bei 100° getrocknete Salz verlor bei 150° 4,0 pC. $H_2\Theta$; für $1^1/_2$ Mol. $H_2\Theta$ berechnen sich 3,6 pC.

Das von Krug erhaltene Salz besafs die Formel $C_6H_5Pb_3\Theta_7 + 2\,Pb_2\Theta$.

Aconitsäure. — Dieselbe gab ein basisches Salz von der Zusammensetzung $C_6H_3Pb_3\Theta_6 + Pb_2\Theta$, vollkommen amorph, löslich in Salpetersäure, schwieriger in Essigsäure.

Bei 150° getrocknet lieferten :

1. 0,2620 Grm. 0,2785 $SPb_2\Theta_4$ = 0,1906 = 73,3 pC. Pb.
2. 0,1780 „ 0,1910 „ = 0,1307 = 73,4 „ „
3. 0,6680 „ 0,2390 $C\Theta_2$ und 0,0370 $H_2\Theta$ = 8,9 pC. C und 0,6 pC. H.

	Berechnet		Gefunden	
$Ꞓ_6$	72	10,2	9,8	—
H_8	8	0,4	0,6	—
Pb_5	520	73,6	73,3	73,4
Θ_7	112	15,8	—	—
	707	100,0.		

Bei 100° getrocknet enthält das Salz noch 1 Mol. $H_2\Theta$, welches bis 150° entweicht; gefunden wurden 3,8 pC. $H_2\Theta$, die Rechnung verlangt 3,7 pC. $H_2\Theta$.

Itaconsäure. — Sie liefert beim Kochen mit Bleiessig nur basische Salze, welche theils der Zusammensetzung $Ꞓ_5H_4Pb_2\Theta_4 + Pb_2\Theta$ sehr nahe kommen, theils als Gemenge angesehen werden müssen. Die Salze waren amorph und leicht löslich in Salpetersäure.

Beispielsweise will ich die bei drei Bereitungen gefundenen Zahlen anführen :

	1.		2.	3.	
Ꞓ	11,1	—	10,1	—	—
H	0,9	—	1,1	—	—
Pb	71,5	71,6	74,1	67,6	67,3.

Die Formel $Ꞓ_5H_4Pb_2\Theta_4 + Pb_2\Theta_4$ verlangt Ꞓ = 10,7; H = 0,7; Pb = 74,3.

Citraconsäure. — Der durch eine Lösung der Säure, welche annähernd mit Ammoniak neutralisirt ist, in kochendem Bleiessig hervorgebrachte Niederschlag wird bald krystallinisch und besitzt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $Ꞓ_5H_4Pb_2\Theta_4 + Pb_2\Theta$, womit die Analysen zweier Salze von verschiedener Darstellung übereinstimmen. Das Salz enthält kein Krystallwasser, löst sich leicht in Salpetersäure, schwierig in Essigsäure. Es gaben :

1. 0,4220 Grm. 0,4590 $SPb_2\Theta_4$ = 0,3141 = 74,4 pC. Pb.
2. 0,3840 „ 0,4170 „ = 0,2853 = 74,3 „ „
3. 0,5900 „ 0,6415 „ = 0,4389 = 74,4 „ „

4. 0,7100 Grm. 0,2840 $ЄO_2$ und 0,0600 H_2O = 10,9 pC. Є und 0,9 pC. H.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
$Є_5$	60	10,7	—	—	—	10,9
H_4	4	0,7	—	—	—	0,9
Pb_4	416	74,3	74,4	74,3	74,4	—
O_5	80	14,3	—	—	—	—
	560	100,0.				

Mesaconsäure. — Diese Säure lieferte beim Kochen ihrer theilweise neutralisirten Lösung mit Bleiessig kein basisches Salz, sondern ein Salz, welches eine Verbindung von neutralem mesaconsaurem Blei mit basisch-essigsaurem Blei zu sein schien.

Salze von drei verschiedenen Darstellungen lieferten bei der Analyse :

	1.		2.		3.
Є	11,4	—	11,4	—	11,8
H	1,0	—	0,8	—	1,1
Pb	69,7	69,7	69,5	70,1	70,3,

aus welchen Zahlen sich die Formel $Є_{12}H_{12}Pb_8O_{12}$ berechnen läfst, welche Є = 12,2; H = 1,0; Pb = 70,5 verlangt. Die Essigsäure war leicht durch den Geruch beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure und die Bildung von Essigäther nach Zusatz von Alkohol zu erkennen.

---

5. Ueber die Erucasäure;

von *Demselben.*

Die Erucasäure wurde zuerst im Jahre 1849 von St. Darby aus dem fetten Oele des weifsen Senfsamens erhalten.

Derselbe beschränkte sich darauf ihren Schmelzpunkt zu bestimmen und aus den Analysen der reinen Säure, der Silber-, Blei- und Baryumsalze die Formel $G_{22}H_{42}\Theta_2$ abzuleiten *). 1853 beschrieb Websky eine aus dem Rapsöl gewonnene Säure als neu, welche er mit dem Namen Brassinsäure belegte und für die er aus seinen Analysen die Formel $C_{45}H_{43}O_4$ berechnete; er sprach jedoch die Vermuthung aus, dafs sie analog der Oelsäure $G_{22}H_{42}\Theta_2$ zusammengesetzt sein könne, worauf ihn namentlich die Beobachtung, dafs sie gleich der Oelsäure durch salpetrige Säure in eine isomere Säure verwandelt werde, leitete **). Noch in demselben Jahre wies Städeler darauf hin, dafs beide identisch wären und stellte sie in eine Reihe mit den der Formel $G_nH_{2n-2}\Theta_2$ angehörenden Säuren, welchen Platz sie auch in den meisten neueren Lehrbüchern der organischen Chemie eingenommen hat ***). Um ihre Stellung im System mit Sicherheit fixiren zu können, schien mir namentlich eine Prüfung ihres Verhaltens gegen schmelzendes Kalihydrat erforderlich, da bekanntlich jene Säuren unter diesen Verhältnissen Wasserstoff entwickeln und Essigsäure und eine andere derselben Reihe angehörige Säure liefern.

Das durch Auspressen gewonnene fette Oel von Sem. Eruc. wurde mit Bleiglätte verseift, das Pflaster mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Salzsäure vermischt, die vom Chlorblei getrennte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet und der an einem kühlen Orte bald erstarrende Rückstand durch Waschen mit Wasser vollständig von Salzsäure befreit. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war die Säure vollkommen rein und bildete blendend

*) Diese Annalen LXIX, 1.

**) Journ. f. pract. Chemie LVIII, 461.

***) Diese Annalen LXXXVII, 136.

weifse, dünne, oft zolllange Nadeln, namentlich dann, wenn sie sich bei Winterkälte aus verdünnter Lösung abschied.

Sie ist sehr leicht in Aether, in jedem Verhältnifs in warmem Alkohol, nicht in Wasser löslich, schmilzt (übereinstimmend mit den früheren Angaben) zwischen 33 und 34°, oxydirt sich allmälig an der Luft und nimmt einen ranzigen Geruch an, was schneller eintritt, wenn sie einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird.

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure ist es mir *nicht* gelungen, die Erucasäure in eine andere Modification überzuführen; ihr Schmelzpunkt bleibt unverändert.

Die reine, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Säure wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt. Es gaben :

1. 0,2100 Grm. 0,600 $ЄΘ_2$ und 0,240 $H_2Θ$ = 77,9 pC. Є und 12,7 pC. H.
2. 0,2205 Grm. 0,630 $ЄΘ_2$ und 0,246 $H_2Θ$ = 77,9 pC. Є und 12,4 pC. H.

Berechnet nach der Formel $Є_{22}H_{42}Θ_2$			Gefunden 1.	Gefunden 2.
$Є_{22}$	264	78,1	77,9	77,9
H_{42}	42	12,4	12,7	12,4
$Θ_2$	32	9,5	—	—
	338	100,0.		

Das Baryumsalz wurde durch Fällung der weingeistigen Lösung des Natriumsalzes mit essigsaurem Baryum dargestellt und aus grofsen Mengen kochenden Weingeistes umkrystallisirt. Es bildet kleine, warzenförmige Krystalle. Zur Analyse wurde es im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Es gaben :

1. 0,1580 Grm. 0,0450 $SBa_2Θ_4$ = 0,0264 = 16,7 pC. Ba.
2. 0,2140 „ 0,0615 „ = 0,0361 = 16,8 „ „
3. 0,3845 „ 0,1105 „ = 0,0649 = 16,9 „ „
4. 0,4405 „ 1,050 $ЄΘ_2$ und 0,4025 $H_2Θ$ = 65,0 pC. Є und 10,1 pC. H.

Berechnet nach der Formel $C_{22}H_{41}BaO_2$			Gefunden 1.	2.	3.	4.
C_{22}	264	65,1	—	—	—	65,0
H_{41}	41	10,1	—	—	—	10,1
Ba	68,5	16,9	16,7	16,8	16,9	—
O_2	32	7,9	—	—	—	—
	405,5	100,0.				

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure wurde ein dickflüssiges, schwach ätherisch riechendes Oel erhalten, das zwischen — 10 und 0° krystallinisch erstarrte und bei zwei Darstellungen dieselbe Zusammensetzung besafs, nämlich $C = 77,1$ und $H = 11,9$; $C = 77,0$ und $H = 12,1$, woraus sich aber keine wahrscheinliche Formel berechnen läfst.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat tritt Wasserstoff auf, aber Essigsäure und Arachinsäure, die sich wenn die Erucasäure zur Oelsäurereihe gehörte bilden müfsten, konnte ich im Rückstande nicht nachweisen. Zur Wiederholung des Versuchs konnte ich augenblicklich das Material nicht beschaffen.

Mit Brom scheint sich die Erucasäure direct zu verbinden, wenigstens tritt kein Bromwasserstoff auf.

---

13. Vorläufige Notiz über einige Bestandtheile der Fleischflüssigkeit von Fischen;

von *H. Limpricht.*

Die Untersuchung der Fleischflüssigkeit, mit welcher ich mich schon seit einiger Zeit beschäftigt habe, namentlich um die Natur der bisher unter dem Namen „Extractivstoffe“ zu-

sammengefafsten Substanzen zu ermitteln, hat Resultate geliefert, von welchen ich einige auf die Fleischflüssigkeit der Fische bezügliche schon jetzt in der Kürze mittheilen will.

Die Untersuchung führte ich mit den Plötzen (Leuciscus rutilus) aus, die nach Entfernung des Kopfes, Schwanzes, der Eingeweide und Schuppen und nach möglichster Absonderung der Gräten in einer Schneidemaschine zerkleinert und wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen wurden.

Der Auszug wurde durch Aufkochen vom Albumin befreit, das Filtrat mit Barytwasser gefällt und nach Entfernung dieses, nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure enthaltenden Niederschlags im Wasserbade auf ein geringes Volumen verdunstet. Die nach 24 bis 48 Stunden vom auskrystallisirten Kreatin filtrirte Flüssigkeit erstarrte auf vorsichtigen Zusatz einer Säure durch Ausscheidung eines weifsen flockigen Niederschlags, der aus einer Säure von der Zusammensetzung der Proteïnverbindungen bestand, die ich vorläufig Protsäure nennen will. Wird die von diesem Niederschlage getrennte und durch Eindampfen wieder concentrirte Flüssigkeit vorsichtig mit absolutem Alkohol vermischt, so fallen zuerst vorzugsweise schwefelsaure Salze nieder, nach deren Entfernung die klare Flüssigkeit bald lange Nadeln von Taurin abscheidet, dessen Menge auf wiederholten Zusatz von absolutem Alkohol noch zunimmt. Beim Vermischen mit zu viel Weingeist setzt sich am Boden des Gefäfses eine syrupartige Flüssigkeit ab. In dem Weingeist bleiben gelöst Milchsäure, Sarkin, bedeutende Mengen salzsaures Kreatinin und andere Stoffe, deren Natur noch nicht ermittelt ist.

Es wurden in der Fleischflüssigkeit der Plötzen einige der angeführten Stoffe quantitativ bestimmt, jedoch mufsten wegen der angewandten Methode für Kreatin, Milchsäure und Taurin zu niedrige Zahlen gefunden werden.

1. 3,148 Grm. Fischfleisch bei 110° getrocknet hinterliefsen 0,696 Grm.
2. 7,241 Grm. Fischfleisch bei 110° getrocknet hinterliefsen 1,580 Grm.
3. 7,241 Grm. Fischfleisch hinterliefsen beim Glühen 0,098 Grm. Asche, wovon 0,043 Grm. in Wasser unlöslich waren.
4. 25,367 Grm. Fischfleisch mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug eingedampft und bei 110° getrocknet lieferten 1,753 Grm. Substanz.
5. 17,879 Grm. Fischfleisch mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug aufgekocht und der Niederschlag bei 110° getrocknet, lieferten 0,510 Grm. Albumin.
6. 20,432 Grm. Fischfleisch auf gleiche Weise behandelt lieferten 0,615 Grm. Albumin.
7. 647 Grm. Fischfleisch mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Aufkochen vom Albumin befreit, mit Barytwasser ausgefällt und dann eingeengt, lieferten 0,711 Grm. (bei 100° getrocknetes) Kreatin.
8. Die von dem Kreatin filtrirte Flüssigkeit wurde auf 250 CC. verdünnt und aus 50 und 100 CC. derselben mit verdünnter Schwefelsäure die Protsäure gefällt, die nach dem vollständigen Auswaschen mit kaltem Wasser bei 110° getrocknet wurde; die Menge betrug (a) 0,901 und (b) 1,791 Grm.
9. Der aus den 647 Grm. Fischfleisch gewonnene Auszug, aus dem wie in 8. angegeben die Protsäure entfernt war, wurde im Wasserbade verdunstet uud der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde mit Schwefelsäure vermischt, so lange noch ein Niederschlag erfolgte, das Filtrat eingedampft und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, nach Zusatz von Wasser mit kohlensaurem Zink gekocht, wieder filtrirt, das Filtrat verdunstet und das milchsaure Zink mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen; die Menge desselben betrug nach dem Trocknen bei 100° 0,553 Grm.
10. Der in absolutem Alkohol unlösliche Theil des Fleischextracts (siehe 9.) wurde in wenigem Wasser gelöst, mit wenigem Weingeist zur Fällung der schwefelsauren Salze und das Filtrat mit mehr Weingeist zur Abscheidung des Taurins vermischt; letzteres wog nach dem Trocknen bei 100° 0,687 Grm.

Der procentische Gehalt an diesen Stoffen ist demnach :

			1.		2.
Trockensubstanz			22,11		21,82
Wasser			77,89		78,18
Asche	(3)		1,35		
In Wasser unlösliche Aschenbestandtheile	(3)		0,59		
In Wasser lösliche Stoffe	(4)		6,91		
Albumin	(5)		2,85	(6)	3,01
Kreatin	(7)		0,11		
Protsäure	(8)	(a)	0,70	(b)	0,69
Milchsäure	(9)		0,064		
Taurin	(10)		0,106.		

Das Taurin wurde aus einer gröfseren Menge Fische abgeschieden und stimmte in seinen Eigenschaften und in der Zusammensetzung vollkommen mit dem aus der Galle gewonnenen Taurin überein.

0,196 Grm. lieferten 0,135 Grm. Kohlensäure und 0,1035 Grm. Wasser.

0,274 Grm. lieferten 0,0307 Grm. Stickstoff.

Taurin		berechnet	gefunden
C_2	24	19,2	18,8
H_7	7	5,6	5,8
N	14	11,2	11,2
S	32	25,6	—
O_3	48	38,4	—
	125	100,0.	

Von Valenciennes und Frèmy ist das Taurin übrigens schon in den Muskeln des Tintenfisches und der Auster nachgewiesen.

Die von mir Protsäure genannte Proteïnverbindung scheidet sich aus der Fischflüssigkeit auf Zusatz einer Säure als weifser, voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag aus. Nach dem Trocknen im Vacuum oder bei 100° ist sie eine bernsteingelbe, durchscheinende, spröde Masse, die beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver liefert. Beim Erhitzen auf

dem Platinblech bläht sie sich auf und verbrennt ohne Asche zu hinterlassen. In kaltem Wasser ist sie kaum, in kochendem Wasser sehr langsam und nicht in bedeutender Menge löslich; die wässerige Lösung wird beim Eindampfen zuletzt gallertartig und hinterläfst bei vollständigem Trocknen eine dem Tischlerleim gleichende Masse. Verdünnte Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure lösen die Protsäure in der Wärme ziemlich leicht; in Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung, Barytwasser und Kalkwasser ist sie äufserst leicht löslich, vorzüglich wenn sie noch feucht mit diesen Reagentien behandelt wird. Beim Verdunsten der nicht überschüssiges Alkali enthaltenden Lösungen bleiben Massen, die im Aeufseren der freien Säure gleichen, sich aber leicht wieder in Wasser lösen. Die Lösung in Essigsäure giebt mit Blutlaugensalz keinen Niederschlag. In der Lösung des Ammonium- und Baryumsalzes bringen die meisten Metallsalze Niederschläge hervor. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht viel Leucin, aber wie es scheint kein Tyrosin. — Bei den Elementaranalysen von verschiedenen Darstellungen herrührender Protsäure wurden 53,5 bis 54,8 pC. Kohlenstoff, 47,1 bis 7,2 pC. Wasserstoff und 15,8 bis 16,1 pC. Stickstoff gefunden. Ein Baryumsalz lieferte 50,6 pC. Kohlenstoff, 6,9 pC. Wasserstoff und 6,5 pC. Baryum. Diese Proteïnverbindung habe ich im Fleische warmblütiger Thiere und auch in dem aller Fische, z. B. der Heringe, nicht auffinden können. Die ausführliche Untersuchung derselben, so wie der Fleischflüssigkeit überhaupt, werde ich bald veröffentlichen.

Untersuchungen über das amerikanische Erdöl;

von *J. Pelouze* und *A. Cahours* *).

Bei einer Untersuchung der flüchtigsten Producte des Erdöls, welches man an mehreren Localitäten Amerika's und namentlich in Canada gewinnt, haben wir darin einen dem Sumpfgas homologen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{12}H_{14}$ (entsprechend 4 Vol. Dampf) gefunden **). Diese Substanz, welche wir als *Caproylwasserstoff* bezeichneten, weil man aus ihr, in ganz ähnlicher Weise wie aus dem Sumpfgas verschiedene Methylverbindungen, verschiedene Caproylverbindungen sich bilden lassen kann, diente uns namentlich als Ausgangspunkt für die Darstellung des Caproylalkohols und einiger von ihm sich ableitender einfacher und zusammengesetzter Aetherarten. Wir wollen in der vorliegenden Mittheilung einige weitere Glieder der Caproylreihe kennen lehren, zur Ausfüllung der in unserer ersten Untersuchung gebliebenen Lücken, und aufserdem einige dem Caproylwasserstoff homologe Kohlenwasserstoffe.

Läfst man Jodcaproyl auf cyansaures Silber einwirken, so erwärmt sich das Gemische schwach, während zugleich die characteristische gelbe Farbe des Jodsilbers auftritt. Wenn man dieses Gemische im Oelbade destillirt, so verdichten sich in der Vorlage eine farblose klare Flüssigkeit und eine feste krystallinische Substanz. Diese beiden Substanzen können, auf Grund der Verschiedenheit ihrer Siedepunkte, von einander durch eine vorsichtige Rectification ge-

*) Compt. rend. LVI, 505.

**) Diese Annalen CXXIV, 289. *D. R.*

trennt werden. — Die erstere ist ein farbloses klares, in Wasser unlösliches, in Alkohol und in Aether lösliches Oel, dessen Geruch in schwächerem Grade an den des gewöhnlichen Cyansäureäthers erinnert. Nach der Analyse dieses Productes hat es die Zusammensetzung des *cyansauren Caproyls* $N\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)''\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right. = C_{14}H_{13}NO_2$. Wird diese Flüssigkeit mit wässerigem Ammoniak in Berührung gebracht, so wandelt sie sich bald zu einem Krystallbrei um, welcher nach dem Waschen auf einem Filter und nachherigem Trocknen weifse, stark glänzende Blättchen zeigt; diese Substanz, welche sich leicht in Alkohol und in Aether löst und aus diesen Lösungen bei dem freiwilligen Verdunsten derselben in wohlausgebildeten Krystallen abscheidet, ist *Caproylharnstoff*, dessen Bildung hier in analoger Weise wie die der anderen, ein Alkoholradical enthaltenden zusammengesetzten Harnstoffe vor sich geht; die Zusammensetzung dieser Verbindung ist ausgedrückt durch die Formel $N_2\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)''\\C_{12}H_{13}\\H_3\end{matrix}\right. = C_{14}H_{16}N_2O_2$ und ihre Bildung erklärt sich gemäfs der Gleichung :

$$N\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)''\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = N_2\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)\\C_{12}H_{13}.\\H_3\end{matrix}\right.$$

Das Wasser wirkt auf den Caproyl-Cyansäureäther ebenso wie auf den Aethyl-Cyansäureäther ein, unter Bildung einer in deutlichen Formen krystallisirenden Verbindung, welche vermuthlich *Dicaproylharnstoff* ist.

In unserer ersten Mittheilung haben wir angegeben, dafs das essigsaure Caproyl sich bei Einwirkung von Kali oder Natron in ähnlicher Weise wie die zusammengesetzten Aether zu essigsaurem Alkali und Caproylalkohol spaltet. Letztere Verbindung, deren hauptsächlichste physikalische Eigenschaften wir angegeben haben und welche constant zwischen 150 und 151° siedet, erhitzt sich bei dem Mischen mit etwa

einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure unter Färbung. Läfst man das Gemische beider Substanzen während einiger Stunden stehen, so scheidet sich dann auf Zusatz von Wasser nur eine unerhebliche Menge Oel ab. Durch Sättigen der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Eindampfen des Filtrats erhält man ein weifses, fettig anzufühlendes, in perlmutterartigen Schuppen krystallisirendes Salz, welches dem amylätherschwefelsauren Baryt in hohem Grade ähnlich sieht; es ist caproylätherschwefelsaurer Baryt $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ Ba(C_{12}H_{13}) \end{matrix}\right\} O_4$.

Wir hatten auch angegeben, dafs das Caproylmercaptan durch Salpetersäure, selbst durch verdünnte, bei schwacher Erwärmung lebhaft angegriffen wird. Es bilden sich hierbei salpetrige Dämpfe in reichlicher Menge; die ölige Flüssigkeit färbt sich grün, dann röthlich, und verschwindet allmälig. Unterbricht man die Einwirkung, bevor sie sich auf die ganze Menge des Mercaptans erstreckt hat, scheidet mittelst einer Pipette die saure Flüssigkeit von der unangegriffen gebliebenen ölartigen, und dampft die erstere im Wasserbade ein, so erhält man zuletzt eine syrupdicke Flüssigkeit. Durch Behandlung derselben mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Blei erhält man krystallisirbare Salze, welche man von der sie etwa verunreinigenden Menge salpetersauren Salzes durch Wiederauflösen in siedendem Alkohol reinigt. Theilweise scheiden sich diese Salze beim Erkalten der Lösung, zum anderen Theile bei dem Verdunsten des Alkohols ab. Man erhält auf diese Art perlmutterartig aussehende Krystallschuppen. Diese Producte sind ganz denen, welche das Aethylmercaptan giebt, analog. Wir haben sie nach vorgängigem Trocknen in einem Luftstrom bei 100° und schliefslich im leeren Raum analysirt und für sie die Formeln :

$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ Ba(C_{12}H_{13}) \end{matrix}\right\}O_4 = C_{12}H_{13}BaS_2O_6$ und $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ Pb(C_{12}H_{13}) \end{matrix}\right\}O_4 = C_{12}H_{13}PbS_2O_6$

gefunden. Die für das Barytsalz erhaltenen Zahlen sind :

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	30,90	30,74
H_{13}	13	5,57	5,69
Ba	68	29,18	29,16
S_2	32	13,73	—
O_6	48	20,62	—
	233	100,00.	

Die Analyse des Bleisalzes ergab 38,54 pC. Blei. Nach der Formel $C_{12}H_{13}PbS_2O_6$ berechnen sich 38,66 pC.

Der Chlorwasserstoffsäure - Caproyläther wirkt in der Wärme auf eine alkoholische Lösung von Schwefelcyankalium ein. Um diese Einwirkung vollständig sein zu lassen, schmilzt man das Gemische beider Körper in Glasröhren ein und erhitzt dann dieselben während mehrerer Stunden im Wasserbad auf 100°. Chlorkalium scheidet sich reichlich in Krystallen aus, während in dem Alkohol ein Product gelöst bleibt, das durch Zusatz von Wasser ausgeschieden wird. Nach der Reinigung durch Rectification ist dieses Product eine farblose oder schwach amberfarbige Flüssigkeit, von unangenehmem und an den des Schwefelcyanäthyls erinnerndem Geruch und 0,922 spec. Gew. bei 12°.

Endlich giebt der Jodwasserstoffsäure-Caproyläther, wenn man ihn in zugeschmolzenen Röhren während einiger Stunden auf buttersaures oder benzoësaures Silber in der Wärme einwirken läfst, neutrale farblose Flüssigkeiten, deren aromatischer Geruch an den des buttersauren und des benzoësauren Amyls erinnert. Wir haben diese Producte, welche wir übrigens auch nur in geringer Menge dargestellt haben, nicht analysirt; aber ihre Bildungsweise läfst über ihre wahre Natur kaum einen Zweifel. Es ist, bei Berücksichtigung des

von uns über die Bildung des essigsauren Caproyls Mitgetheilten, klar, dafs diese Producte nur buttersaures und benzoësaures Caproyl sein können.

Eine aufmerksame Untersuchung amerikanischer Erdöle, die in Frankreich durch Rectification gereinigt sind und jetzt in ziemlich bedeutenden Quantitäten im Handel vorkommen, hat uns ergeben, dafs diese Oele noch zwei flüchtigere Producte, als der Caproylwasserstoff ist, enthalten. Das eine siedet schon bei einigen Graden über 0° und scheint eine gewisse Menge Butylwasserstoff zu enthalten; das zweite siedet ganz regelmäfsig bei 30°. Das letztere Product, welches man in einigen umdestillirten Erdöl-Proben des Handels in solchen Mengen findet, dafs es $^1/_6$ bis $^1/_7$ ihres Gewichtes ausmacht, ist eine farblose leichtbewegliche, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche, sehr angenehm riechende und alle für den Amylwasserstoff angegebenen Eigenschaften zeigende Flüssigkeit. Ebenso wie der durch die Einwirkung von Zink auf Jodamyl erhaltene Amylwasserstoff widersteht auch der aus dem Erdöl abgeschiedene der Einwirkung der kräftigsten Agentien, wie Brom, rauchende Schwefelsäure oder rauchende Salpetersäure. Das spec. Gewicht des in letzterer Art erhaltenen Amylwasserstoffs wurde = 0,628 bei 17° gefunden; die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_{10}H_{12}$:

	berechnet		gefunden	
C_{10}	60	83,33	83,09	83,40
H_{12}	12	16,67	16,59	16,79
	72	100,00.		

Endlich ist auch die Dampfdichte die des Amylwasserstoffs; dieselbe wurde für zwei verschiedene Präparate = 2,577 und 2,538 gefunden; sie berechnet sich zu 2,535.

Der bei 30° siedende Theil des amerikanischen Erdöls ist somit reiner Amylwasserstoff. Diese Flüssigkeit, welche fette Substanzen mit der gröfsten Leichtigkeit auflöst und mit einer von Rufs freien Flamme brennt, liefse sich somit vortheilhaft sowohl zur Beleuchtung als auch zum Reinigen von Stoffen anwenden.

Diese Substanz absorbirt das Chlor rasch, selbst in diffusem Lichte und bei gewöhnlicher Temperatur, und erwärmt sich dabei. Wenn man einen Ueberschufs von Chlor vermeidet und das Product der Einwirkung, welches wegen der gelöst gehaltenen Chlorwasserstoffsäure stark an der Luft raucht, mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron wascht und es dann mit wasserfreiem Chlorcalcium zusammenstehen läfst, so erhält man ein complicirt zusammengesetztes Product, welches bei vorsichtiger Rectification zuerst eine kleine Menge unveränderten Kohlenwasserstoffs übergehen läfst, während die letzten bei der Destillation übergehenden Portionen Substitutionsproducte des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs enthalten, in welchen mehr als 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Wenn man die dazwischen übergehende Portion besonders auffängt und nochmals destillirt, so kann man eine gewisse Menge einer farblosen leichtbeweglichen, zwischen 98 und 103° siedenden Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung die des Chloramyls ist.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60,0	56,33	56,14
H_{11}	11,0	10,33	10,21
Cl	35,5	33,34	33,50
	106,5	100,00.	

Auch die Dampfdichte ist die des Chloramyls; gefunden wurde sie = 3,854, während sie sich = 3,721 berechnet.

Wird dieses Product mit einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium behandelt, so tauscht es seinen Chlor-

gehalt gegen 1 Aeq. Schwefel aus und wird es zu Schwefelamyl. Wendet man an der Stelle des Einfach-Schwefelkaliums Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium an, so bildet sich Amylmercaptan. Wir haben uns mit Versuchen über solche Einwirkungen nicht weiter beschäftigt, da dieselben Nichts Neues gelehrt hätten.

Unterwirft man das flüchtige Oel, aus welchem man den Amylwasserstoff und den Caproylwasserstoff abgeschieden hat, weiterer Rectification, so bleibt die Temperatur ziemlich lange zwischen 90 und 96° constant; wenn man das zwischen diesen Temperaturen Uebergehende besonders aufsammelt und es nochmals sorgfältig rectificirt, so kann man, wenn man mit etwas beträchtlichen Quantitäten Material arbeitet, eim Product isoliren, welches nach dem Reinigen durch Schütteln mit höchst concentrirter Schwefelsäure, Waschen mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron und Entwässern mittelst Chlorcalcium zwischen 92 und 94° siedet. Es ist eine farblose klare Flüssigkeit, deren Geruch an den des Caproylwasserstoffs erinnert; das spec. Gewicht ist 0,6995 bei 15°. Chlor greift diese Flüssigkeit namentlich bei gelindem Erwärmen an und giebt Producte, die den vom Caproylwasserstoff gelieferten analog sind. Mehrere übereinstimmende Analysen ergaben für diese Flüssigkeit die Formel $C_{14}H_{16}$, mit welcher auch die Dampfdichte in Uebereinstimmung steht; die letztere wurde gefunden = 3,616, und sie berechnet sich zu 3,522. Diese Flüssigkeit ist somit *Oenanthylwasserstoff* und der Ausgangspunkt zu verschiedenen Gliedern der Oenanthylreihe.

Fährt man nach Abscheidung des Oenanthylwasserstoffs mit der Destillation der Flüssigkeit fort, so hält sich das Thermometer ziemlich lange zwischen 115 und 120°. Was dann übergeht, ist — ebenso wie die im Vorhergehenden genannten Substanzen durch aufeinander folgende Behand-

lung mit Schwefelsäure und kohlensaurem Natron, Entwässern mittelst Chlorcalcium und Rectification gereinigt — eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch dem der vorher besprochenen Kohlenwasserstoffe nahe kommt. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit ist = 0,726 bei 15°; sie siedet zwischen 116 und 118°. Die Analyse dieser Substanz, welche man als *Caprylwasserstoff* bezeichnen kann, führte zu der Formel $C_{16}H_{18}$, die auch in einer Bestimmung der Dampfdichte Bestätigung fand; letztere wurde gefunden = 4,009, während sie sich zu 4,015 berechnet.

Bei weiterer Destillation des noch in der Retorte rückständigen Oels haben wir noch drei andere Kohlenwasserstoffe isoliren können, welche nach der Reinigung die folgenden Eigenschaften zeigten.

Der erste siedet zwischen 136 und 138°; sein spec. Gewicht ist = 0,741 bei 15°; sein Geruch, welcher mit dem der vorhergehenden Verbindungen Aehnlichkeit hat, ist zugleich schwach citronenartig. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{18}H_{20}$, und die Bestimmung der Dampfdichte bestätigte dieselbe; sie ergab 4,541, während die berechnete Dampfdichte 4,508 ist.

Der zweite Kohlenwasserstoff siedet zwischen 160 und 162°. Er ist eine farblose, sehr klare Flüssigkeit, welche deutlicher citronenartig riecht als die vorhergehende. Sein spec. Gewicht ist = 0,757 bei 15°. Chlor wirkt auf ihn wie auf die anderen ein, unter Bildung regelmäfsiger Substitutionsproducte. Die Analyse führte zu der Formel $C_{20}H_{22}$, welche 4 Vol. Dampf entspricht; die Dampfdichte wurde gefunden = 5,040, sie berechnet sich zu 5,001.

Der dritte Kohlenwasserstoff endlich, welchen wir noch aus dem amerikanischen Erdöl isolirt haben, siedet zwischen 180 und 184°. Er ist eine farblose klare Flüssigkeit, von

0,765 spec. Gewicht bei 16°. Sein Geruch ist weniger angenehm, als der der vorhergehenden Verbindungen. Nach der Analyse kommt ihm die Formel $C_{22}H_{24}$ zu, welche 4 Vol. Dampf entspricht; der Versuch gab die Dampfdichte = 5,458, während sie sich zu 5,494 berechnet.

Zu dieser Klasse interessanter Substanzen kommt noch das Paraffin, welches sie constant in dem amerikanischen Erdöl begleitet und welches sich wie sie durch eine grofse chemische Indifferenz auszeichnet. Vielleicht selbst giebt es mehrere feste Kohlenwasserstoffe, welche verschiedene Paraffine ausmachen und Gemische bilden, die denen der flüssigen Kohlenwasserstoffe ähnlich sind; es ist diefs eine Frage, deren Bearbeitung wir beabsichtigen.

Wir haben also aus dem unterhalb 200° siedenden Theil des amerikanischen Erdöls sieben homologe Kohlenwasserstoffe abgeschieden, welche der Reihe angehören, deren Anfangsglied das Sumpfgas ist. Jeder dieser Kohlenwasserstoffe wird durch Chlor angegriffen und das erste Glied der dabei stattfindenden Substitution ist der Chlorwasserstoffsäureäther des entsprechenden Alkohols, so dafs diese Kohlenwasserstoffe mit Recht betrachtet werden können als die Ausgangspunkte für die verschiedenen Alkohole der Aethylreihe.

Den Caproylwasserstoff haben wir ziemlich vollständig untersucht, aber für die über ihm stehenden Glieder der homologen Reihe haben wir, was ihr chemisches Verhalten betrifft, nur eine Skizze gegeben; man kann indessen leicht voraussehen, welche Verbindungen sie bei der Einwirkung gewisser Agentien geben.

Wir geben zum Schlusse noch eine Zusammenstellung dieser verschiedenen Kohlenwasserstoffe: ihrer Formeln, spec. Gewichte und Siedepunkte.

	Formeln	Spec. Gew.	Siedepunkt
Amylwasserstoff	$C_{10}H_{12}$ = 4 Vol. Dampf	0,628	30°
Caproylwasserstoff	$C_{12}H_{14}$ „ „ „ „	0,669	68°
Oenanthylwasserstoff	$C_{14}H_{16}$ „ „ „ „	0,699	92 bis 94°
Caprylwasserstoff	$C_{16}H_{18}$ „ „ „ „	0,726	116 „ 118°
Pelargylwasserstoff	$C_{18}H_{20}$ „ „ „ „	0,741	136 „ 138°
Rutylwasserstoff	$C_{20}H_{22}$ „ „ „ „	0,757	160 „ 162°
	$C_{22}H_{24}$ „ „ „ „	0,766	180 „ 184°.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des Gewerbeinstitutes in Berlin.

Untersuchungen über die Harnsäuregruppe;

von *Adolf Baeyer.*

(Schlufs der S. 27 abgebrochenen Abhandlung.)

Einwirkung der Salpetersäure auf Hydurilsäure.

Löst man Hydurilsäure in rauchender Salpetersäure, so krystallisirt nach einiger Zeit reines Alloxan aus. Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration liefert aber neben diesem Körper noch drei andere Substanzen, die sich in folgender Reihenfolge bilden :

Violursäure	$N_3C_4O_4H_3$
Violantin	$N_6C_8O_9H_6$
Dilitursäure	$N_3C_4O_5H_3$.

Läfst man die Reaction sich in der Wärme vollenden, so erhält man nur das Endproduct, die Dilitursäure, welche nicht mehr von Salpetersäure angegriffen wird; unterbricht man dieselbe aber früher, so bekommt man ein Gemenge,

das je nach der Dauer der Einwirkung verschieden zusammengesetzt ist. Da diese Substanzen durch Umkrystallisiren nur schwierig und unvollständig von einander getrennt werden können, so erfordert die Darstellung der beiden ersten, der Violursäure und des Violantins, besondere Vorsichtsmafsregeln.

Violursäure $N_3C_4O_4H_3$.

Uebergiefst man Hydurilsäure mit Salpetersäure von etwa 1,2 spec. Gewicht, so färbt sich dieselbe nach einigen Minuten gelb, und nach 1/4 bis 1/2 Stunde ist die Hydurilsäure in ein gelbliches krystallinisches Pulver verwandelt, welches ein Gemenge von Violursäure mit etwas Violantin und unzersetzter Hydurilsäure ist. Die Bildung der Violursäure findet nach folgender Gleichung ohne alle Gasentwickelung statt:

$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + NO_3H = \underset{\text{Violursäure}}{N_3C_4O_4H_3} + \underset{\text{Alloxan.}}{N_2C_4O_4H_2} + H_2O$$

Salpetrige Säure wirkt ganz ebenso und es gelingt damit auch nicht, die Reaction gerade bei der Violursäure festzuhalten, offenbar, weil diese Substanz eben so leicht wie die Hydurilsäure selber davon weiter verändert wird.

Die Violursäure kann man nun aus dem so erhaltenen Gemenge durch Umkrystallisiren und Aussuchen der leicht kenntlichen Krystalle derselben absondern; es ist jedoch zweckmäfsiger, folgendes Verfahren einzuschlagen.

Man versetzt die wässerige Lösung der mit Violantin verunreinigten Violursäure mit Chlorbaryum in kleinem Ueberschufs und fügt dann noch so viel Barytwasser hinzu, bis die gelbe Farbe eben anfängt ins Röthliche überzugehen, filtrirt nach 24stündigem Stehen den dilitursauren Baryt ab, fällt aus der Lösung den Baryt mit Schwefelsäure genau aus und dampft bei 60° ein, bis sich Krystalle zeigen. Nach

einigem Stehen findet man die Violursäure in kleinen glänzenden oder in grofsen spitzen Octaëdern auskrystallirt, die eine gelbliche Färbung besitzen und viel Aehnlichkeit mit Schwefelkrystallen haben. Diese Methode beruht darauf, dafs das Violantin mit Chlorbaryum in Violursäure und dilitursauren Baryt zerfällt, welcher in Wasser unlöslich ist.

Da man hierbei die ganze Menge Violursäure, welche in Dilitursäure verwandelt worden, verliert, so ist die Darstellung mit salpetrigsaurem Kali vortheilhafter.

Dieses Salz verwandelt nämlich die Hydurilsäure in violursaures Kali nach folgender Gleichung :

$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + NO_2K + 2\,NO_2H$$

$$= \underset{\text{Violurs. Kali}}{N_3C_4O_4KH_2} + \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + 2\,H_2O + 2\,NO$$

und das letztere wird nicht wie die freie Violursäure von salpetriger Säure angegriffen, so dafs bei dieser Reaction kein Violantin und keine Dilitursäure entstehen kann.

Zur Darstellung auf diesem Wege rührt man Hydurilsäure mit Wasser zu einem dünnen Brei an und fügt eine Lösung von salpetrigsaurem Kali (wie man es durch Schmelzen von Salpeter mit Blei erhält) hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Erwärmt man dann die rothe Masse auf dem Wasserbade, so färbt sie sich tief veilchenblau, indem violursaures Kali entsteht. Man fügt nun abwechselnd Essigsäure und salpetrigsaures Kali hinzu, bis sich dabei nur noch eine schwache Gasentwickelung zeigt, läfst erkalten und filtrirt die rothe Mutterlauge von den prachtvoll dunkelblauen Blättchen des violursauren Kali's ab. Das mit Wasser gewaschene Salz löst man in der Wärme darin, setzt überschüssiges Chlorbaryum hinzu, und zerlegt den in heifsem Wasser suspendirten rothen Niederschlag von violursaurem Baryt genau mit Schwefelsäure. Die ab-

filtrirte Flüssigkeit liefert nach dem Abdampfen bei 60 bis 70° Krystalle von reiner Violursäure, deren Menge $^{3}/_{5}$ der angewendeten Hydurilsäure beträgt.

Der Zusatz von Essigsäure bei dieser Bereitung ist nothwendig, weil einerseits die Hydurilsäure in alkalischer Lösung nicht von salpetrigsaurem Kali zersetzt wird, und andererseits das freie Kali des salpetrigsauren Salzes zerstörend auf das violursaure einwirkt. Man mufs jedoch einen zu grofsen Ueberschufs vermeiden, da sonst die Violursäure in Freiheit gesetzt wird.

Die Lösung der Violursäure mufs bei 60° eingedampft werden, da sie sich beim Kochen zersetzt. Man darf nicht versuchen durch Verdunstung gröfsere Krystalle zu ziehen, weil sie selbst im Vacuum sehr grofse Neigung zum Verschimmeln besitzt.

Die Violursäure krystallisirt entweder in kleinen glänzenden, oder in grofsen, oft $^{1}/_{4}$ Zoll langen Octaëdern. Die letzteren unterscheiden sich zwar weder durch Wassergehalt noch durch Krystallform von den kleinen, werden aber dennoch bald undurchsichtig, während diese sich vollständig durchsichtig erhalten.

Herr Professor Rammelsberg hat diese Krystalle gemessen und die Güte gehabt, mir Folgendes darüber mitzutheilen. „Die Violursäure krystallisirt anscheinend im zweigliedrigen System. Das Rhombenoctaëder o findet sich in der Regel allein, nur zuweilen mit Abstumpfung der schärferen Endkanten durch das zweite Paar q.

$$o = a : b : c$$
$$q = b : c : \infty a.$$

Die gröfseren, undurchsichtig werdenden Krystalle sind häufig in der Richtung einer stumpferen Endkante unsymmetrisch verlängert.

		Berechnet	Beobachtet
o	2 A = Winkel in der stumpfen Endkante		*105°30′
	2 B = „ „ „ schärferen „	85°44′	85°14′
	2 C = „ „ „ Seitenkante		*143°48′
	o:q =	132°52′	132° ungefähr.

An den kleineren durchsichtig gebliebenen Krystallen fand sich :

$$2\ A = 104\tfrac{1}{2} \text{ bis } 106^0$$
$$2\ C = 143^0 10'.\text{“}$$

Die Violursäure ist in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem leicht löslich und wird durch Alkohol nicht aus der Lösung gefällt. Aus Wasser und Alkohol krystallisirt sie mit 2 aq., welche sie über 100° verliert. Stärker erhitzt zersetzt sie sich mit Entwickelung salpetriger Dämpfe und hinterläfst einen braunrothen Rückstand. Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,781 Grm., erhalten durch Umkrystallisiren der mit Salpetersäure und Hydurilsäure in der Kälte erhaltenen Substanz aus Alkohol, verloren bei 100° 0,0800 aq.

II. 0,4192 Grm. derselben getrockneten Substanz gaben 0,4751 CO_2, die Wasserbestimmung ging verloren.

III. 1,4493 Grm., erhalten durch Zersetzung von Violantin mit Chlorbaryum, verloren bei 110° 0,1508 aq.

IV. 0,3005 Grm. derselben getrockneten Substanz gaben 0,3395 CO_2 und 0,0565 aq.

V. 2,8204 Grm., dargestellt mit salpetrigsaurem Kali nach der oben beschriebenen Methode, verloren bei 115° 0,2928 aq.

VI. 0,2717 Grm. derselben trockenen Substanz gaben 0,3068 CO_2 und 0,0518 H_2O.

VII. 0,2530 Grm. derselben Substanz gaben nach Dumas*) 58 CC. Stickstoff bei 764,7^{mm} Barometerstand und 11° C. = 0,06953 N.

---

*) Der Stickstoff kann in den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf Hydurilsäure nicht mit Natronkalk bestimmt werden, da es Nitrokörper sind. Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt und die Kohlensäure aus Bleiweifs entwickelt.

VIII. 0,2350 Grm. derselben Substanz gaben 54 CC. bei 766,8mm Barometerstand und 11° C. = 0,065197 N.

IX. 0,4368 Grm. derselben Substanz gaben 97,5 CC. bei 773,6mm und 9° C. = 0,11934 N.

Die Formel $N_3C_4O_4H_3 + 2$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	III.	V.
2 aq.	10,3	10,2	10,4	10,4.

Die Formel $N_3C_4O_4H_3$ verlangt :

	berechnet	II.	IV.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C_4	30,6	30,9	30,8	30,8	—	—	—
H_3	2,0	—	2,1	2,1	—	—	—
N_3	26,8	—	—	—	27,7	27,6	27,3
O_4	—	—	—	—	—	—	—

Die Violursäure ist eine einbasische Säure; sie zersetzt essigsaure Salze, aber nicht Chlormetalle. Die Salze derselben sind ausgezeichnet durch ihre prachtvolle und mannigfaltige Färbung.

Violursaures Ammoniak wird am Leichtesten aus Violursäure und essigsaurem Ammoniak erhalten und bildet schöne dunkelblaue prismatische Krystalle, die wasserfrei sind.

0,3183 Grm. gaben 0,3218 CO_2 und 0,1079 H_2O.

Die Formel $N_3C_4O_4(NH_4)H_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
C_4	27,3	27,6
H_6	3,4	3,6
N_4	—	—
O_4	—	—

Violursaures Kali erhält man nach der oben beschriebenen Methode aus Hydurilsäure und salpetrigsaurem Kali. Man bekommt diefs Salz sogleich vollkommen rein in tiefblauen Prismen oder Blättern, die in heifsem Wasser viel leichter wie in kaltem mit veilchenblauer Farbe löslich sind und daraus nach dem Erkalten in blauen Prismen auskrystallisiren. Zwischen 115 und 120° verliert das Salz sein Krystallwasser und nimmt dabei eine grünlichblaue Farbe an. Kalilauge färbt die violette Lösung roth (umgekehrt wie beim

Murexid); es gelang aber nicht, ein basischeres Salz zu erhalten. Zur Analyse war dasselbe einmal aus Wasser umkrystallisirt worden.

I. 1,1464 Grm. verloren bei 120° 0,1818 aq.

Die Formel $N_8C_4O_4KH_2 + 4$ aq. verlangt :

	berechnet	I.
4 aq.	15,6	15,9.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen :

II. 0,3896 Grm. gaben 0,3552 CO_2 und 0,0425 H_2O.

III. 0,4030 Grm. gaben 0,3704 CO_2 und 0,0440 H_2O.

IV. 0,3237 Grm. gaben nach Dumas 60 CC. Stickstoff bei 753,2^{mm} Barometerstand und 11° C. = 0,07085 N.

V. 0,2628 Grm. gaben 0,1158 schwefelsaures Kali.

Die Formel $N_3C_4O_4KH_2$ verlangt :

	berechnet	II.	III.	IV.	V.
C_4	24,9	24,9	25,06	—	—
H_2	1,0	1,2	1,2	—	—
N_3	21,6	—	—	21,9	—
K	20,0	—	—	—	19,6
O_4	—	—	—	—	—

Das violursaure Kali wird von Salzsäure zersetzt, aus der Lösung krystallisirt aber nicht Violursâure, sondern eine Verbindung derselben mit Chlorkalium und Salzsäure aus. Man erhält diese Substanz durch Eintragen von violursaurem Kali in heifse concentrirte Salzsäure in grofsen, glänzenden, farblosen Prismen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich sind und an der Luft schnell verwittern. Mit essigsaurem Kali erhält man daraus wieder unverändertes violursaures Kali.

Zur Analyse diente eine Substanz, die mit Alkohol gewaschen war und nur kurze Zeit unter dem Exsiccator gelegen hatte.

I. 0,3875 Grm. gaben 0,2675 Chlorsilber.

II. 0,4263 Grm. gaben 0,1154 schwefelsaures Kali.

Die Formel 2 ($N_3C_4O_4H_3$ + KCl) + HCl + 12 aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.
2 K	12,5	12,1	—
3 Cl	17,0	—	17,1.

Beim Trocknen zwischen 100 und 110⁰ geht mit dem Krystallwasser zugleich die Salzsäure fort und es bleibt die Verbindung

$$N_3C_4O_4H_3 + KCl,$$

wie folgende Analyse zeigt :

	berechnet	gefunden
K	16,8	16,3
Cl	15,3	15,2.

Violursaures Natron krystallisirt beim Vermischen von Violursäurelösung mit essigsaurem Natron in rothen, aus kurzen Nadeln bestehenden Warzen, die in heifsem Wasser leicht löslich sind.

Violursaure Magnesia. — Dieses Salz wird in schönen purpurrothen Krystallen erhalten, wenn man eine Lösung von Violursäure mit essigsaurer Magnesia, oder von violursaurem Kali mit schwefelsaurer Magnesia vermischt. Aus verdünnten warmen Lösungen scheiden sich beim Erkalten mit dem blofsen Auge erkennbare, harte und glänzende Krystalle aus, von rhombischer Form mit sehr spitzem Winkel. Das zur Analyse verwendete Salz war aus dem Kalisalz dargestellt worden und verlor sein Krystallwasser zwischen 115 und 130⁰, indem es sich ziegelroth färbte.

I. 0,5138 Grm. verloren 0,1236 aq.

II. 0,3814 Grm. gaben beim Glühen 0,0414 Magnesia.

Die Formel $N_3C_4O_4MgH_2$ + 6 aq. verlangt :

	berechnet	I.
6 aq.	24,3̇	24,25

und die getrocknete Verbindung $N_3C_4O_4MgH_2$:

	berechnet	II.
Mg	7,1	7,3.

Violursaurer Kalk krystallisirt in ziegelrothen Krystallen beim Vermischen von Violursäure mit essigsaurem Kalk.

Violursaurer Baryt krystallisirt in schönen glänzenden quadratischen Tafeln mit abgestumpften Ecken beim Vermischen einer Lösung von violursaurem Kali mit Chlorbaryum und dient zur Darstellung der Violursäure. Das Salz ist schön roth gefärbt, in kaltem Wasser beinahe unlöslich und wird von verdünnter Schwefelsäure leicht zersetzt.

I. 1,2865 Grm. Substanz verloren zwischen 130 bis 150° 0,1805 aq.

II. 0,384 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,1982 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $N_3C_4O_4BaH_2 + 4$ aq. verlangt :

	berechnet	I.
4 aq.	13,8	14,0

und die Formel $N_3C_4O_4BaH_2$:

	berechnet	II.
Ba	30,3	30,3.

Violursaures Eisenoxydul. — Violursäure bringt in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxydul eine tief dunkelblaue Färbung hervor, welche intensiver ist, wie die, welche Alloxan unter denselben Verhältnissen erzeugt. Bei Zusatz von Alkohol scheidet sich das violursaure Eisenoxydul in ziemlich grofsen sechsseitigen Tafeln von rothem Metallglanz aus, die sich in Wasser leicht mit dunkelblauer Farbe lösen.

Violursaures Kupfer ist ein olivengrüner amorpher, *violursaures Silber* ein violetter gelatinöser Niederschlag.

Violursaures Blei fällt beim Vermischen einer Lösung von Violursäure oder violursaurem Kali mit Bleizucker in schön rothen kleinen Krystallen aus.

I. 0,753 Grm. verloren bei 130° 0,0911 aq.

Die Formel $N_3C_4O_4PbH_2 + 4$ aq. verlangt :

	berechnet	I.
4 aq.	12,2	12,2.

Das getrocknete, tief dunkelroth gewordene Salz gab bei der Bleibestimmung :

II. 0,3293 Grm. gaben 0,2000 schwefelsaures Blei.

Die Formel $N_3C_4O_4PbH_2$ fordert :

	berechnet	II.
Pb	40,0	41,5.

Die Versuche, ein basischeres Bleisalz darzustellen, führten zu keinem entschiedenen Resultat. Bleiessig gab nämlich mit Violursäure einen röthlichen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wurde und 68 pC. Blei und 0,5 pC. Wasserstoff enthielt, und diese Zahlen stimmen mit keiner Formel überein (am Besten noch mit $N_3C_4O_4Pb_2H + PbHO$, welche 64 pC. Blei und 0,4 pC. Wasserstoff verlangt). Es scheint hiernach jedoch, als ob noch ein At. Wasserstoff in der Violursäure durch Metalle ersetzbar wäre, worauf auch die rothe Färbung des violursauren Kali's mittelst Kalilauge hinweist.

Die Violursäure ist von den meisten anderen Derivaten der Harnsäure leicht durch die Färbung ihrer Salze zu unterscheiden. Nur die blaue Färbung mit Eisenoxydulsalzen stimmt ganz mit dem Verhalten des Alloxans gegen essigsaures Eisenoxydul überein. Die gefärbten Verbindungen des Alloxantins mit Baryt und Kali unterscheiden sich aufser ihrer grofsen Unbeständigkeit auch durch eine blauere Farbe, die löslichen Verbindungen der Purpursäure dadurch, dafs sie mit Kalilauge veilchenblau werden, während violursaures Kali damit roth wird.

Die Violursäure verhält sich gegen Natronkalk wie ein Nitrokörper, indem nicht aller Stickstoff als Ammoniak austritt. Beim Erhitzen derselben entwickeln sich ferner salpetrige Dämpfe und mit Chlorkalk erwärmt giebt sie Chlorpikrin. Es kann also kein Zweifel obwalten, dafs man es mit einer Nitrosubstanz zu thun hat, und es fragt sich nur,

in welcher Form die Nitrogruppe darin enthalten ist. Das Verhalten gegen Brom klärt dieses völlig auf. Bringt man dasselbe nämlich in eine concentrirte Lösung von Violursäure, so verschwindet es, indem sich salpetrige Dämpfe entwickeln, und es scheiden sich Krystalle von Alloxanbromid aus :

$$\underset{\text{Violursäure}}{N_2C_4O_3H_3(NO)} + Br_4 = \underset{\text{Alloxanbromid.}}{N_2C_4O_3H_2Br_2} + NOBr + BrH.$$

Wahrscheinlich bildet sich zuerst, wie es in der Gleichung steht, eine Bromverbindung des Stickoxyds, die aber sogleich nach Landolt's Untersuchungen mit Wasser in Bromwasserstoff und Oxyde des Stickstoffs zerfällt. Hiernach stellt sich also die Violursäure als ein Nitrososubstitutionsproduct einer Säure $N_2C_4O_3H_4$ dar, welche ich Barbitursäure genannt habe, eine Ansicht, die durch die weitere Einwirkung der Salpetersäure auf Violursäure vollständig bestätigt wird. Bei dieser Reaction bildet sich nämlich durch einfache Addition eines Atoms Sauerstoff Dilitursäure, welche ganz dieselbe Constitution wie die Violursäure hat, nur dafs sie NO_2 anstatt der Gruppe NO enthält :

$$\underset{\text{Violursäure}}{N_2C_4O_3H_3(NO)} + O = \underset{\text{Dilitursäure.}}{N_2C_4O_3H_3(NO_2)}$$

Mit anderen Worten, es entsteht aus der Nitroso- die Nitrobarbitursäure. Ein besonderes Interesse verdient hierbei noch der Umstand, dafs die Salze der Violursäure alle prachtvoll gefärbt, während die der Dilitursäure nur weifs oder gelb sind. Und man kann diefs als einen sicheren Beweis betrachten, dafs man es wirklich mit einem Derivat des Stickoxydes zu thun hat, da sich alle Verbindungen dieses merkwürdigen Körpers durch eine intensive Färbung auszeichnen, während die Nitrokörper in der Regel nur eine weifse oder gelbe Farbe besitzen.

Reducirende Substanzen verwandeln die Nitrosogruppe der Violursäure in die Amidogruppe und geben Uramil. Leitet

man z. B. Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Violursäure, so fällt ein Gemenge von Schwefel und Uramil als ein gelblichweifses Pulver nieder :

$$N_2C_4O_3H_3(NO) + 2\,H_2S = N_2C_4O_3H_3(NH_2) + H_2O + S_2.$$
Violursäure — Uramil.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt sehr energisch auf Violursäure ein, es scheidet sich Jod aus und die ganze Masse erstarrt zu einem Brei von Uramil :

$$N_2C_4O_3H_3(NO) + 4\,HJ = N_2C_4O_3H_3(NH_2) + H_2O + 2\,J_2.$$

Violursäure giebt mit schwefligsaurem Ammoniak in der Kälte violursaures Ammoniak; erwärmt man aber, so verschwindet die blaue Farbe desselben und man bekommt thionursaures Ammoniak :

$$N_3C_4O_4H_2(NH_4) + NH_3 + 2\,SO_2 + H_2O = N_3C_4O_6SH_3(NH_4)_2 + SO_3$$
Violurs. Ammoniak — Thionurs. Ammoniak.

Diese Zersetzung steht in einem engen Zusammenhange mit der Reduction der Violursäure zu Uramil, da das thionursaure Ammoniak beim Kochen mit starken Säuren bekanntlich dieses letztere liefert. Man kann diese Beziehungen sehr einfach ausdrücken, wenn man sagt, dafs die Gruppe SO_2 bei der Bildung von Thionursäure ein Atom Sauerstoff ersetzt und darauf selbst wieder durch 2 Atome Wasserstoff vertreten wird, indem Uramil und Schwefelsäure entstehen :

$$N_2C_4O_3H_3(NO) + 2\,SO_2 + H_2O = \underbrace{N_2C_4O_3H_3(NSO_2) + H_2O}_{} + SO_3$$
Violursäure — Thionursäure

$$\underbrace{N_2C_4O_3H_3(NSO_2) + H_2O}_{} = N_2C_4O_3H_3(NH_2) + SO_3$$
Thionursäure — Uramil.

Es verhält sich demnach die Thionursäure wie ein Mittelglied zwischen Violursäure und Uramil :

$N_2C_4O_3H_3(NO)$	Violursäure
$N_2C_4O_3H_3(NSO_2) + H_2O$	Thionursäure
$N_2C_4O_3H_3(NH_2)$	Uramil.

Kalilauge löst das blaue violursaure Kali wie oben angegeben mit rother Farbe, erwärmt man aber, so verschwindet dieselbe unter schwacher Ammoniakentwickelung, und es bildet sich das Kalisalz einer neuen Säure, deren Studium noch nicht beendigt ist, und die ich vorläufig Hydroviolursäure nennen will.

Dilitursäure $N_3C_4O_5H_3$.

Erwärmt man Hydurilsäure mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration, so löst sich dieselbe unter reichlicher Entwickelung von salpetrigen Dämpfen zu einer gelben Flüssigkeit auf. Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat und eine herausgenommene Probe mit Ammoniak nicht mehr einen röthlichen, sondern rein weifsen Niederschlag liefert, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei von Krystallblättchen, die abgeprefst und aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt reine Dilitursäure sind. In der Mutterlauge befindet sich neben Alloxan noch etwas Dilitursäure, die man durch Fällen mit Ammoniak oder Eisenvitriol gewinnen kann. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung :

$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + 2\,NO_3H = \underset{\text{Dilitursäure}}{N_3C_4O_5H_3} + \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + NO_2H + H_2O$$

und geht eigentlich in zwei Absätzen vor sich, da ja zuerst, wie wir oben gesehen haben, Violursäure gebildet wird :

$$N_4C_8O_6H_6 + NO_3H = N_3C_4O_4H_3 + N_2C_4O_4H_2 + H_2O$$
$$N_3C_4O_4H_3 + NO_3H = N_3C_4O_5H_3 + NO_2H.$$

Schlieper hat bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Hydurilsäure andere Resultate erhalten. Er fand nämlich (diese Annalen LVI, 16), dafs sich beim Erhitzen ein weifses Pulver abschied, welches im Aeufseren der Hydurilsäure noch ähnlich sah und sich durch seine explosionsartige Verbrennung als Nitrokörper kennzeichnete. Er reinigte diese

von ihm Nitrohydurilsäure genannte Substanz durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser und leitete aus der Analyse die Formel $N_3C_4O_7H_2$ ab.

Bei Anwendung von reiner Hydurilsäure bemerkt man nie etwas ähnliches, indem dieselbe sich entweder ganz löst, oder, wenn die Salpetersäure zur Lösung unzureichend ist, sich in durchsichtige Blättchen von Dilitursäure ohne alle andere Beimischung verwandelt. Enthielt jedoch die Hydurilsäure irgend eine Basis, z. B. Kali oder Ammoniak, so bildet sich keine Dilitursäure, sondern ein Salz derselben, welches als weifses Pulver niederfällt und von Salpetersäure nicht weiter verändert wird. Diefs scheint nun auch bei Schlieper's Darstellung der Fall gewesen zu sein und ich glaube, dafs seine Hydurilsäure Kali enthalten hat, da er sie zur Reinigung darin aufgelöst und bei der Analyse auch beinahe 3 pC. Kohlenstoff zu wenig gefunden hatte. Die Nitrohydurilsäure Schlieper's wäre hiernach also dilitursaures Kali, und diese Vermuthung bestätigt sich durch die angeführten Eigenschaften derselben und die Resultate der Analyse. Die Nitrohydurilsäure wird nämlich beschrieben als schwerlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure und Kalilauge und aus letzterer durch Säuren wieder fällbar, und gab bei der Analyse folgende Zahlen :

	Nitrohydurilsäure gefunden	Saures diliturs. Kali berechnet
C	23,0	22,8
H	1,2	0,9
N	20,4	20,0.

Die geringe Menge, welche Schlieper von dieser Substanz in Händen gehabt, hat ihn wahrscheinlich verhindert die Identität derselben mit dem von ihm auf anderem Wege dargestellten dilitursauren Kali zu entdecken. Diese Verbindung oder vielmehr das Ammoniaksalz hatte er zufällig

bei Gelegenheit der Zersetzung des Alloxantins durch Kochen mit Salzsäure erhalten (diese Annalen LVI, 23). Als er nämlich die hierbei ausgeschiedenen Krystalle mit Salpetersäure behandelte und die Lösung nach Entfernung des Alloxans mittelst Schwefelwasserstoff eindampfte, bekam er einen gelblich-weifsen Niederschlag, welchen er als das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der Dilitursäure, erkannte.

Die Entstehung der Dilitursäure auf diesem Wege ist jetzt ganz klar, indem beim Einkochen von Alloxantin mit Salzsäure aus der in ihm enthaltenen Dialursäure hydurilsaures Ammoniak gebildet wird, welches dann durch Behandeln mit Salpetersäure in dilitursaures Ammoniak übergeht.

Die Dilitursäure krystallisirt in farblosen quadratischen Prismen und Blättchen, die an der Luft verwittern und sich in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwieriger mit intensiv gelber Farbe lösen. In Alkohol ist sie schwerer löslich, in Aether unlöslich; beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen und hinterläfst eine braunrothe Masse.

Die Dilitursäure ist dreibasisch, giebt indessen mit Vorliebe saure Salze mit einem Metall. Von den sauren Salzen ist das Natronsalz das löslichste, die anderen sind schwer- oder unlöslich. Die Salze dieser Säure sind aufserordentlich beständig, und es kann dieselbe nicht durch Mineralsäuren aus ihnen abgeschieden werden. Sie besitzen eine weifse oder gelbe Farbe.

Die krystallisirte Dilitursäure lieferte folgende Zahlen :

I. 1,8400 Grm. verloren bei 110 bis 120° getrocknet 0,4275 Wasser.

Die getrocknete Substanz gab :

II. 0,2255 Grm. gaben 0,2275 Kohlensäure und 0,0425 Wasser.

III. 0,3157 Grm. gaben 0,3224 CO_2 und 0,0554 H_2O.

IV. 0,3008 Grm. gaben 0,3100 CO_2 und 0,0528 H_2O.

V. 0,3506 Grm. gaben 0,3591 CO_2 und 0,0624 H_2O.

VI. 0,4455 Grm. gaben nach Dumas 90,5 CC. N bei 763,4[mm] Barometer und 9° C. = 0,1093 Grm N.

VII. 0,4412 Grm. gaben 90,0 CC. bei 763,4[mm] Barometer und 11° C. = 0,10778 Grm. N.

Die Formel $N_3C_4O_5H_3$ + 6 aq. verlangt nun :

	Berechnet	I.
6 aq.	23,8	23,2

und die Formel $N_3C_4O_5H_3$:

	Berechnet	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_4	27,7	27,5	27,8	28,1	27,9	—	—
H_3	1,7	2,1	1,9	1,9	2,0	—	—
N_3	24,3	—	—	—	—	24,7	24,4
O_5	—	—	—	—	—	—	—

Dilitursaures Ammoniak bildet sich immer, wenn Dilitursäure mit Ammoniak oder einem Salze desselben zusammenkommt. Es fällt dabei als ein weifser krystallinischer Niederschlag; war die Lösung sehr verdünnt, so scheidet es sich in kleinen concentrisch gruppirten Prismen aus. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heifsem etwas leichter löslich und krystallisirt daraus in kleinen Krystallen und glänzenden Blättchen. Hierbei nimmt es übrigens leicht eine bläuliche Färbung an, während das reine Salz vollkommen weifs und auch nicht gelb ist, wie Schlieper angiebt. Von Ammoniak und Salpetersäure wird es nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure ebenfalls ohne Zersetzung aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt. Verdünnte Kalilauge löst es unter Ammoniakentwickelung zu einer tiefgelben Flüssigkeit, welche zweibasisches Kalisalz enthält; concentrirte färbt das Salz gelb, ohne es zu lösen. Beim Erhitzen verglimmt es. Das dilitursaure Ammoniak ist hiernach ein äufserst beständiger Körper in sauren Flüssigkeiten, und es bildet sich überall, wo Dilitursäure Ammoniak vorfindet, z. B. beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von Violantin, wo dieser Körper durch allmälige Zersetzung der Violursäure entsteht.

Das Salz enthält kein Krystallwasser und gab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,4133 Grm. gaben 0,3857 CO_2 und 0,1287 H_2O.

II. 0,2623 Grm. gaben 0,2424 CO_2 und 0,0919 H_2O.

III. 0,3928 Grm. gaben 0,3618 CO_2 und 0,1220 H_2O.

IV. 0,2518 Grm. gaben nach Dumas 64 CC. N bei 751^{mm} Barometer und 10° C. = 0,0757 Grm. N.

Die Formel $N_3C_4O_5(NH_4)H_2$ verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.	IV.	Schlieper	
C_4	25,3	25,4	25,2	25,1	—	25,8	25,4
H_6	3,2	3,5	3,5	3,4	—	3,3	3,3
N_4	29,5	—	—	—	30,06	30,4	29,9
O_5	—	—	—	—	—	—	—

Saures dilitursaures Kali fällt als weifser krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Salzsäure zu einer kalischen Lösung der Dilitursäure. Dasselbe Salz bildet sich immer, wenn Dilitursäure mit irgend einem Kalisalze zusammenkommt, und scheidet sich dann, besonders in verdünnten Lösungen, in gröfseren Würfeln ab, die aber nicht regulär zu sein scheinen.

Es ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heifsem schwer löslich und enthält kein Krystallwasser.

I. 0,3902 Grm. gaben 0,1602 schwefelsaures Kali.

Die Formel $N_3C_4O_5KH_2$ verlangt :

	berechnet	I.	Schlieper
K	18,5	18,4	17,7.

Zweibasisches dilitursaures Kali ist von Schlieper ausführlicher untersucht worden. Dilitursäure und diliturs. Ammoniak löst sich in Kalilauge mit citrongelber Farbe und auf Zusatz von Alkohol zu der heifsen Lösung scheiden sich beim Erkalten kugelig gruppirte, schön gelbe Nadeln dieser Verbindung ab. In Alkohol ist es unlöslich, ebenso in concentrirter Kalilauge; mit Wasser zersetzt es sich zum Theil

in saures Salz und man erhält daher sehr leicht einen zu niedrigen Kaligehalt bei der Analyse desselben.

I. 0,2025 Grm. gaben 0,1335 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0,2935 Grm. einer anderen Substanz gaben 0,2025 schwefelsaures Kali.

III. 0,2169 Grm. derselben Substanz gaben 0,1497 schwefelsaures Kali.

Das Salz enthält kein Krystallwasser und die Formel $N_3C_4O_5K_2H$ verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.	Schlieper
K_2	31,3	29,6	30,9	30,9	27,9.

Beim trockenen Erhitzen verhält sich dieses Salz, wie Schlieper schon bemerkt, sehr eigenthümlich. Bis zu einem gewissen Grade erhitzt findet nämlich eine gelinde Verpuffung statt, und das Salz hat sich dann vollkommen ohne die geringste Abscheidung von Kohle in cyansaures Kali, Kohlensäure und wahrscheinlich Cyansäure zerlegt, welche beide letztere gasförmig entweichen :

$$N_3C_4O_5K_2H = 2\,NCOK + NCOH + CO_2.$$

Da beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls Explosion eintritt, so wurde das Salz zur Analyse mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann erst stärker erhitzt. Trotzdem war eine schwache Explosion und ein in Folge davon entstehender kleiner Verlust nicht zu vermeiden. Auffallend ist die grofse Neigung der Dilitursäure, mit Kali eine zweibasische Verbindung zu geben, da die übrigen Metalle diefs nicht zu thun scheinen. Versetzt man z. B. eine Lösung dieses Salzes mit Eisen- oder Kupfervitriol, so erhält man zwar einen Niederschlag, dieser besteht aber aus einem Gemenge des sauren Kali's mit dem sauren Eisen- oder Kupfersalze.

Dilitursaures Natron wird am Besten durch Vermischen heifser concentrirter Lösungen von Dilitursäure und essigsaurem Natron erhalten, und krystallisirt dann beim Erkalten

in farblosen, langen, seideglänzenden Nadeln, die beim Trocknen eine filzartige Masse geben. Es entsteht ferner beim Kochen von dilitursaurem Baryt mit schwefelsaurem Natron. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und verwittert im Exsiccator.

I. 1,8338 Grm. verloren 0,2373 aq.

II. 0,2743 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,1000 schwefelsaures Natron.

Der gefundene Wassergehalt würde am Besten 3 aq. entsprechen (berechnet 12,2; gefunden 12,9); da das Salz aber etwas verwittert war und trotzdem zu viel Wasser gefunden wurde, so ist die Formel $N_3C_4O_5NaH_2$ + 4 aq. wahrscheinlicher :

	berechnet	gefunden
4 aq.	15,6	12,9.

Die Formel $N_3C_4O_5NaH_2$ verlangt :

	berechnet	gefunden
Na	11,8	11,8.

Dilitursaurer Kalk, erhalten durch Fällen von essigsaurem Kalk mit Dilitursäure, bildet feine weifse Nadeln, die bei 140° noch Krystallwasser zurückhalten. Das Salz enthält nämlich 4 aq., von denen bei dieser Temperatur nur die Hälfte fortgeht.

I. 0,6500 Grm. verloren bei 140° 0,0629 aq.

Diefs entspricht für die Formel $N_3C_4O_5CaH_2$ + 4 aq. ungefähr :

	berechnet	gefunden
2 aq.	7,9	9,5.

II. 0,269 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,0873 schwefelsauren Kalk.

III. 0,3070 Grm. gaben 0,1000 schwefelsauren Kalk.

Die Formel $N_3C_4O_5CaH_2$ + 2 aq. verlangt :

	berechnet	II.	III.
Ca	9,5	9,6	9,5.

Dilitursaurer Baryt scheidet sich beim Zusammenbringen von Dilitursäure mit essigsaurem Baryt in feinen Nadeln aus,

welche nicht von Schwefelsäure, wohl aber von schwefelsauren Salzen zersetzt werden. Chlorbaryum verwandelt dieses Salz in ein Doppelsalz von

Dilitursaurem Baryt mit Chlorbaryum, welches man auch beim Vermischen einer heifsen Lösung von Dilitursäure mit Chlorbaryum erhält, und das dabei in schönen, schweren, gypsähnlichen Zwillingskrystallen ausfällt. Bei 140° verlor es kein Krystallwasser.

I. 0,3065 Grm. gaben 0,1470 CO_2 und 0,0390 H_2O.
II. 0,3405 Grm. gaben 0,2175 schwefelsauren Baryt.
III. 0,304 Grm. gaben 0,1945 schwefelsauren Baryt.
IV. 0,2847 Grm. gaben auf nassem Wege mit salpetersaurem Silber 0,1138 Chlorsilber.

Die Formel $N_3C_4O_5BaH_2 + BaCl + 2$ aq. verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_4	13,2	13,1	—	—	—
H_4	1,1	1,4	—	—	—
Ba_2	37,8	—	37,5	37,6	—
Cl	9,8	—	—	—	9,9
O_6	—	—	—	—	—

Dilitursaures Eisenoxydul bildet sich beim Vermischen von Dilitursäurelösung mit Eisenvitriol und fällt als ein aus Nadeln bestehender weifser Niederschlag, der einen leichten Stich in's Grünliche zeigt. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und wird nicht durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wie auch aus seiner Darstellung hervorgeht. Man kann dieses Salz wegen seiner Schwerlöslichkeit benutzen, um die bei der Bereitung der Dilitursäure in der Mutterlauge bleibende Menge zu gewinnen, indem man die verdünnte saure Lösung mit Eisenvitriol fällt und den Niederschlag mit Chlorbaryum erwärmt. Das Eisensalz verwandelt sich dabei in die eben beschriebene Doppelverbindung des Barytsalzes mit Chlorbaryum, aus welchem dann durch doppelte Zersetzung mit schwefelsauren Salzen die anderen Dilitursäuresalze er-

halten werden können. Bei 120⁰ verliert das dilitursaure Eisenoxydul sein Krystallwasser zum Theil, indem es sich dunkelbraun färbt, bei höherer Temperatur verglimmt es wie Zunder. Es verliert übrigens auch schon im Exsiccator allmälig sein Wasser und färbt sich dabei braun; in feuchter Luft nimmt es dasselbe aber sehr schnell wieder auf, indem es wieder weifs wird. Die Analyse desselben bietet einige Schwierigkeiten dar, indem das wasserhaltige Salz sehr leicht verwittert und das getrocknete stark hygroscopisch ist, wefshalb die Zahlen auch nicht sehr genau stimmen.

I. 1,1870 Grm. verloren bei 120⁰ 0,2390 aq.

Die getrocknete Substanz gab:

II. 0,3057 Grm. gaben 0,2568 CO_2 und 0,0595 H_2O.

III. 0,3560 Grm. gaben 0,2980 CO_2 und 0,0660 H_2O.

IV. 0,2615 Grm. gaben 0,0393 Eisenoxyd.

Hiernach ist das wasserhaltige Salz $N_3C_4O_5FeH_2 + 8$ aq. und verliert beim Trocknen 6 aq.:

	berechnet	gefunden
6 aq.	19,8	20,1.

Die Formel $N_3C_4O_5FeH_2 + 2$ aq. verlangt:

	berechnet	II.	III.	IV.
C_4	22,0	22,9	22,8	—
H_4	1,8	2,16	2,06	—
Fe	12,9	—	—	12,7

und mit 1 aq.:

C = 23,0, H = 1,5, Fe = 13,4.

Dilitursaures Eisenoxyd wird beim Fällen einer Dilitursäurelösung mit Eisenchlorid in kleinen hellgelben Warzen erhalten, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem schwerlöslich sind. Beim Erhitzen bis auf 110 bis 120⁰ verliert es sein Krystallwasser und wird ziegelroth. Bei stärkerem Erhitzen explodirt es. Dieses Salz entspricht den sauren Salzen der Dilitursäure und hat die Zusammensetzung: $N_9C_{12}O_{15}Fe_2H_6$ oder mit Aequivalentzeichen $N_3C_4O_5feH_2$.

I. 1,0233 Grm. verloren bei 120° 0,2317 aq.

Das getrocknete Salz gab :

II. 0,3130 Grm. gaben 0,0548 Eisenoxyd.

III. 0,2528 Grm. gaben 0,0438 Eisenoxyd.

Bei der Eisenbestimmung fand ein geringer Verlust durch die explosionsartige Zersetzung beim Erhitzen des Salzes statt.

Die Formel $N_3C_4O_5feH_2 + 6$ aq. verlangt :

	berechnet	I.
6 aq.	22,1	22,6

und das wasserfreie Salz $N_3C_4O_5feH_2$:

	berechnet	II.	III.
fe	9,7	9,4	9,3.

Dilitursaures Kupfer bildet sich beim Vermischen von Dilitursäure mit einem löslichen Kupfersalz als ein weifser, ins Grünliche spielender Niederschlag von feinen Nadeln. Beim Erwärmen über 100° verliert das Salz sein Krystallwasser und wird schön hellgrün, bei stärkerem Erhitzen explodirt es.

I. 0,7240 Grm. verloren 0,1577 aq.

II. 0,2500 Grm. mit Salpetersäure erhitzt gaben 0,0472 Kupferoxyd.

Die Formel $N_3C_4O_5CuH_2 + 6$ aq. verlangt :

	berechnet	gefunden
6 aq.	21,0	21,8

und die Formel $N_3C_4O_5CuH_2$:

	berechnet	gefunden
Cu	15,5	15,2.

Dilitursaures Blei ist ein gelblichweifser Niederschlag.

Saures dilitursaures Silber. — Setzt man zu einer warmen Lösung von essigsaurem Silber Dilitursäure, so bildet sich zuerst ein gelber Niederschlag von neutralem Salz, der sich in einem Ueberschufs von Dilitursäure löst. Beim Erkalten krystallisirt dann das saure Salz in farblosen Nadeln. Diese Verbindung entsteht ferner, wenn man eine Lösung von Dilitursäure mit salpetersaurem Silber mischt, und scheidet

sich bei einiger Verdünnung in wohl ausgebildeten Prismen ab. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen wird es gelb und zersetzt sich darauf mit Explosion.

I. 1,8454 Grm. verloren 0,1245 aq.

II. 0,3577 Grm. derselben Substanz in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt gaben 0,1730 Chlorsilber.

Die Formel $N_3C_4O_5AgH_2 + 2$ aq. verlangt :

	berechnet	gefunden
2 aq.	6,0	6,7
Ag	36,2	36,4.

Die Silberbestimmung des getrockneten Salzes gab wahrscheinlich in Folge einer beim Trocknen eingetretenen Zersetzung einen zu hohen Procentgehalt (berechnet 38,0; gefunden 40,1).

Dreibasisches dilitursaures Silber entsteht, wenn man Dilitursäurelösung mit einer heifsen Lösung von essigsaurem Silber im Ueberschufs vermischt. Es fällt dabei als ein citronengelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag, der in Wasser schwer löslich und wasserfrei ist. Erhitzt explodirt das Salz ziemlich heftig, aber nicht durch einen Schlag.

0,3728 Grm. in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt gaben 0,3267 Chlorsilber.

Die Formel $N_3C_4O_5Ag_3$ verlangt :

	berechnet	gefunden
3 Ag	65,6	65,86.

Die Dilitursäure ist leicht an der intensiven gelben Farbe kenntlich, mit der sie sich in Wasser und besonders in verdünnter Kalilauge löst. Characteristisch für sie ist ferner der weifse Niederschlag, den sie mit Ammoniaksalzen giebt, die weifse aus Nadeln bestehende Fällung durch Eisenvitriol und die citronengelbe durch essigsaures Silber.

Die Zersetzungen der Dilitursäure, welche im Folgenden beschrieben werden sollen, kennzeichnen dieselbe vollständig

als Nitrosubstanz und stellen ihre Bildung aus der Violursäure einfach als Uebergang einer Nitroso- in die entsprechende Nitroverbindung dar :

$$\underset{\text{Violursäure}}{N_2C_4O_3(NO)H_3} + O = \underset{\text{Dilitursäure.}}{N_2C_4O_3(NO_2)H_3}$$

Dieselbe giebt nämlich mit Chlorkalk erwärmt bedeutende Mengen von Chlorpikrin, ihre Salze explodiren zum Theil ziemlich heftig und ihr Stickstoffgehalt kann nicht durch Glühen mit Natronkalk bestimmt werden. Am Deutlichsten tritt jedoch ihre Natur in dem Verhalten gegen Brom hervor, und es zeigt sich darin die vollständigste Uebereinstimmung mit der Violursäure.

Bringt man Brom zu in kaltem Wasser suspendirter Dilitursäure, so bildet sich nur eine sehr lockere Verbindung, die der wässerigen Lösung durch Aether entzogen wird, und die so unbeständig ist, dafs einige Tropfen Benzol aus der ätherischen Flüssigkeit alle Dilitursäure unverändert abscheiden, indem wahrscheinlich Brombenzol gebildet wird. Erhitzt man hingegen Dilitursäure mit Brom und wenig Wasser einige Zeit im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, so wird dieselbe in Salpetersäure und Bromalloxan zersetzt, welches nach dem Erkalten auskrystallisirt :

$$\underset{\text{Dilitursäure}}{N_2C_4O_3(NO_2)H_3} + Br_4 = \underset{\text{Alloxanbromid.}}{N_2C_4O_3Br_2H_2} + NO_2Br + HBr$$

Die Salpetersäure rührt wohl von der Zersetzung der wahrscheinlich zuerst gebildeten Gruppe NO_2Br her.

Wie man sieht ist diese Reaction also dem Verhalten der Violursäure durchaus entsprechend, mit dem einzigen Unterschiede, dafs zur Zersetzung der Dilitursäure eine etwas höhere Temperatur erforderlich ist. Brom wirkte nämlich folgendermafsen darauf ein :

$$N_2C_4O_3(NO)H_3 + Br_4 = N_2C_4O_3Br_2H_2 + NOBr + HBr.$$

Auch gegen Reductionsmittel verhalten sich beide Substanzen auf dieselbe Weise, nur dafs die Dilitursäure auch gegen sie beständiger ist. Schwefelwasserstoff wirkt nämlich weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung auf sie ein, Jodwasserstoff reducirt sie dagegen gerade wie die Violursäure zu Uramil :

$$N_2C_4O_3(NO_2)H_3 + 6\,HJ = N_2C_4O_3(NH_2)H_3 + 2\,H_2O + 3\,J_2$$
Dilitursäure — Uramil

$$N_2C_4O_3(NO)H_3 + 4\,HJ = N_2C_4O_3(NH_2)H_3 + H_2O + 2\,J_2$$
Violursäure — Uramil.

Da die Violursäure hiernach wie ein Mittelglied zwischen Uramil und Dilitursäure betrachtet werden kann, so lag es nahe, zu versuchen, ob man die Reduction der letzteren nicht auf halbem Wege aufhalten und daraus Violursäure darstellen könnte. Bei Jodwasserstoff ist es nicht möglich, da derselbe sehr energisch auf Violursäure selber einwirkt; es gelingt aber durch Erhitzen in Glycerin. Hierbei wird nämlich wahrscheinlich ein Theil oxydirt und der andere reducirt, es findet Gasentwickelung statt und die Dilitursäure wird zum Theil in Violursäure verwandelt. Die Reaction verläuft indessen nicht glatt genug, um als Darstellungsmethode dieser Substanz dienen zu können. Dasselbe gilt von der Einwirkung einer warmen Cyankaliumlösung auf dilitursaures Eisen, wobei neben Blutlaugensalz ein Gemenge von dilitursaurem und violursaurem Kali erhalten wird.

Violantin $N_6C_8O_9H_6$.

Wenn man Dilitursäure und Violursäure in heifsen concentrirten Lösungen mit einander mischt, so findet man nach dem Erkalten neben diesen beiden eine dritte Substanz auskrystallisirt : das Violantin. Dieser Körper ist eine einfache Verbindung beider Säuren und besitzt keine grofse Beständigkeit, da er schon beim Umkrystallisiren aus Wasser zum Theil wieder in seine Bestandtheile zerfällt :

$N_3C_4O_4H_3$	+	$N_3C_4O_5H_3$	=	$N_6C_8O_9H_6$
Violursäure		Dilitursäure		Violantin.

Violantin bildet sich daher immer, wenn Dilitursäure und Violursäure zusammenkommen, also sowohl bei einer Oxydation dieser Substanz, wie bei einer Reduction jener. Behandelt man z. B. Hydurilsäure mit Salpetersäure, so führt dieselbe die zuerst entstandene Violursäure zum Theil in Dilitursäure über und man erhält durch eine Vereinigung beider Violantin, und eben so entsteht dieser Körper beim Erhitzen von Dilitursäure in Glycerin, wobei in Folge einer Reduction Violursäure gebildet wird. Durch weitere Oxydation wird das Violantin endlich ganz in Dilitursäure übergeführt.

Die Aehnlichkeit dieser Gruppe mit der Reihe des Alloxans ist hiernach augenfällig, denn gerade wie man dieses durch Reduction erst in Alloxantin und dann in Dialursäure verwandeln kann, so ist man auch im Stande, den umgekehrten Weg einzuschlagen und durch Oxydation die Dialursäure erst in Alloxantin und endlich in Alloxan überzuführen. Die folgende Tabelle drückt diese Beziehungen aus :

Alloxan	$N_2C_4O_4H_2$	Dilitursäure	$N_3C_4O_5H_3$
Alloxantin	$N_2C_4O_4H_2 + N_2C_4O_4H_4$	Violantin	$N_3C_4O_5H_3 + N_3C_4O_4H_3$
Dialursäure	$N_2C_4O_4H_4$	Violursäure	$N_3C_4O_4H_3$.

Im freien Zustande ist das Violantin unbeständiger wie das Alloxantin, da dieses ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden kann, gegen Metalloxyde scheinen indessen beide ziemlich gleich unbeständig zu sein. Bringt man Alloxantin mit Basen zusammen, so zerfällt dasselbe bekanntlich in der Regel in Alloxan- und Dialursäure, und nur in einigen Fällen ist man im Stande Alloxantinsalze zu erhalten. Ein solches ist z. B. der veilchenblaue Niederschlag, den es mit Barytwasser giebt, und der äufserst unbeständige blaue Körper, den es mit alkoholischer Kalilauge hervorbringt. Das Violantin zerfällt eben so mit den meisten

Basen in violursaure und dilitursaure Salze, jedoch scheint es auch einige wirkliche Salze desselben zu geben.

Zur Darstellung des Violantins behandelt man am Besten Hydurilsäure mit Salpetersäure; indessen ist diefs eine ziemlich delicate Operation, da man bei zu kurzer Einwirkung Violursäure, bei zu langer Dilitursäure nebenbei erhält. Man verfährt am Besten so, dafs man in einem kleinen Becherglase 5 Grm. Hydurilsäure mit 5 CC. Wasser anrührt, dann 7,5 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht zusetzt und das Glas in kochendes Wasser taucht, bis sich an den Rändern eine gelbe Färbung zeigt. Wenn die Flüssigkeit gerade hinreichend erwärmt ist, so tritt beim Herausnehmen des Glases eine ziemlich heftige Reaction unter starker Gasentwickelung ein, während sich die Flüssigkeit grüngelb färbt und körnige Krystalle abscheidet. Man wartet nun unter Umrühren nur gerade das erste heftige Aufbrausen ab und giefst dann sogleich den Inhalt des Glases in eine kalt gehaltene, flache Schale. Nach $^1/_4$ Stunde ist alles Violantin auskrystallisirt und braucht nur noch mit absolutem Alkohol gewaschen zu werden, um vollkommen rein zu sein.

Die Schwierigkeit bei der Darstellung liegt hauptsächlich in dem Grade der Erhitzung. Nimmt man das Glas zu früh aus dem Wasserbade, so tritt die Reaction allmäliger ein und man bekommt viel Violursäure, die durch nachträgliches Erhitzen gröfstentheils gleich in Dilitursäure übergeht. Man mufs daher nach dem ersten Erscheinen des gelben Randes noch mit dem Herausnehmen einige Secunden warten, aber ja nicht so lange bis sich die Reaction einstellt, weil dann unfehlbar viel Dilitursäure gebildet werden würde. Die Methode hat sich übrigens in vielen Versuchen bewährt und gelingt bei einiger Uebung jedesmal.

Das so erhaltene Violantin ist ein gelblichweifses körnigkrystallinisches Pulver, welches aus unregelmäfsig zusammen-

gewachsenen Spiefsen besteht, die von den glänzenden Octaëdern der Violursäure und den Blättern der Dilitursäure leicht unterschieden werden können. Aus Wasser kann es nicht umkrystallisirt werden, da es dabei in Dilitursäure und Violursäure zerfällt, wohl aber aus heifser concentrirter Essigsäure oder einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser. Aber auch in diesen Lösungsmitteln tritt eine theilweise Spaltung ein, so dafs man dabei ziemlich viel verliert. In Aether ist es unlöslich. Auf 120° erhitzt zersetzt es sich mit einem Male durch die ganze Masse unter Entwickelung von sehr viel Gas und hinterläfst einen braunen Rückstand, der sich in Kalilauge mit rother Farbe löst.

In Berührung mit Salzen zerfällt das Violantin in der Regel in Violur- und Dilitursäure. Versetzt man z. B. eine Lösung desselben mit dem Salze einer starken Säure, so scheidet sich nur dilitursaures Salz ab, indem die Violursäure in Freiheit gesetzt wird. Bei der Anwendung von essigsauren Salzen bilden sich zu gleicher Zeit die Salze beider Säuren, von denen je nach der Löslichkeit des violursauren entweder nur das dilitursaure oder beide zu gleicher Zeit auskrystallisiren. Die so erhaltenen dilitursauren Salze sind übrigens meistens stark durch eine Beimengung von violursauren gefärbt und zwar nicht immer mit der den letzteren eigenthümlichen Farbe.

Es giebt nun zwar, wie wir gleich sehen werden, einige Fälle, wo keine Spaltung einzutreten scheint, da dabei aber immer gleich 2 At. Metall in das Violantin eintreten, so braucht man diese Verbindungen nicht als wahre Salze des Violantins anzusehen, sondern kann sie einfach als Doppelsalze der Violur- und Dilitursäure betrachten :

$$\underset{\text{Violantin-kupfer}}{N_6C_8O_9Cu_2H_4} = \underset{\text{Violursaures Kupfer}}{N_3C_4O_4CuH_2} + \underset{\text{Dilitursaures Kupfer.}}{N_3C_4O_5CuH_2}$$

Das freie Violantin ist ja auch nur eine solche Doppelverbindung und zerfällt schon in Wasser in seine Bestandtheile, und es kann daher nicht Wunder nehmen, dafs auch die Metallverbindungen desselben sich ähnlich verhalten.

Essigsaures Kali giebt mit Violantinlösung einen grünlichblauen Niederschlag von saurem dilitursaurem Kali, während sich aus der violetten Lösung allmälig blaue Krystalle von violursaurem Kali ausscheiden. — Essigsaures Natron giebt nur blaue Krystallblätter, welche dem violursauren Kali sehr ähnlich sehen, und die man für eine Violantinverbindung halten könnte, da das violursaure Natron roth ist. Es ist aber doch nur gefärbtes dilitursaures Salz, wie man sich leicht durch Zusatz von etwas violursaurem zu dilitursaurem Natron überzeugen kann, wobei man genau dieselben blauen Krystalle erhält, die übrigens auch die Krystallform des letzteren besitzen.

Ammoniak färbt Violantin blau. In Lösung wird durch dasselbe zuerst dilitursaures dann violursaures Ammoniak gebildet. Vermischt man indessen eine heifse verdünnte Lösung mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak, so krystallisiren schön blaue Blättchen aus, die ein Gemenge zu sein scheinen.

Essigsaure Magnesia giebt einen schön blauen krystallinischen Niederschlag, während violursaure Magnesia roth ist. Chlorbaryum fällt weifsen dilitursauren Baryt, essigsaurer Baryt und Barytwasser ein rothes Salz. Eisenvitriol färbt die Lösung hellblau unter Abscheidung von dilitursaurem Eisenoxydul, essigsaures Eisen erzeugt damit eine tief dunkelblaue Farbe durch Bildung von violursaurem Eisenoxydul. Kupfervitriol giebt weifse Nadeln von dilitursaurem Salz, essigsaures Kupfer dagegen einen amorphen olivengrünen Niederschlag, der kein dilitursaures Kupfer enthält und eine Violantinverbindung zu sein scheint. Essigsaures Blei giebt nach einiger

Zeit rothe Krystalle von violursaurem Blei und einen gelblich-weifsen Niederschlag von dilitursaurem, essigsaures Silber einen violetten gelatinösen Niederschlag.

Die Analysen des Violantins gaben nicht immer befriedigende Resultate, wahrscheinlich wegen theilweiser Zersetzung. Noch mehr war diefs aber bei den Salzen der Fall, welche, wie wir eben gesehen haben, noch viel leichter zerfallen. Und da die Resultate der Analyse wegen der geringen Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Violur- und Dilitursäure kaum im Stande sind, die Frage nach der Natur dieser Doppelsalze zu entscheiden, so habe ich mich auch mit der Untersuchung einiger weniger begnügt.

Violantin, nach der oben gegebenen Vorschrift bereitet und nur mit absolutem Alkohol gewaschen, gab folgende Zahlen :

I. 0,6635 Grm. verloren 0,1190 aq. bei 110 bis 120° getrocknet.
II. 0,3558 Grm. gaben 0,3132 CO_2 und 0,1190 H_2O.
III. 2,6172 Grm. verloren bei 110° 0,4667 aq.

Die Formel $N_6C_8O_9H_6$ + 8 aq. verlangt :

	berechnet	I.	III.
8 aq.	17,9	17,9	17,8.
		II.	
C_8	23,9	24,0	
H_{14}	3,5	3,7.	

Die getrocknete Substanz gab :

IV. 0,4145 Grm. gaben 0,4491 CO_2 und 0,0745 H_2O.

Die Formel $N_6C_8O_9H_6$ verlangt :

	berechnet	IV.
C_8	29,1	29,5
H_6	1,8	2,0.

Die blauen Krystalle, welche Violantin mit essigsaurem Natron liefert, gaben :

15,2 pC. aq. und 11,4 Na.

	Violantin-Natrium $N_6C_8O_9H_4Na_2 + 8$ aq.	Diliturs. Natron $N_3C_4O_5H_2Na + 4$ aq.	gefunden
Na	12,3	11,8	11,4
aq.	16,2	15,6	15,2.

Man sieht also, dafs die Zusammensetzung sich mehr dem dilitursauren Natron nähert, als einer entsprechenden Violantinverbindung.

Eben so gaben die blauen Krystalle der Magnesiumverbindung Zahlen, die sich der Zusammensetzung des dilitursauren Salzes sehr nähern. Man erhielt nämlich 20,3 pC. Krystallwasser und 6,3 pC. Magnesium, und es verlangen :

	Violantin-Magnesium $N_6C_8O_9Mg_2H_4$	Diliturs. Magnesia $N_3C_4O_5MgH_2$	gefunden
Mg	6,8	6,5	6,3.

Das Violantin verhält sich gegen alle Reagentien, wie eine Addition von Violur- und Dilitursäure, und es gelingt daher leicht, dieselben von einander zu trennen. Fügt man z. B. Chlorbaryum zu einer Lösung desselben, so fällt dilitursaurer Baryt nieder, während Violursäure in Lösung bleibt, und umgekehrt verwandelt Schwefelwasserstoff die Violursäure in das unlösliche Uramil und hinterläfst in der Lösung reine Dilitursäure. Jodwasserstoff dagegen wirkt energischer und reducirt zu gleicher Zeit beide Säuren zu Uramil.

Was die übrigen Reactionen des Violantins betrifft, so brauchen wir nur auf das Vorige zu verweisen, da sie sich alle aus der gleichzeitigen Anwesenheit von Violur- und Dilitursäure herleiten lassen.

Alloxanbromid.

Es ist schon oben angegeben worden, wie dieser merkwürdige Körper durch die Einwirkung von Brom auf Violur- und Dilitursäure gebildet wird, und ich will hier nur die Gleichungen noch einmal anführen :

$N_2C_4O_3(NO)H_3 + Br_4 = N_2C_4O_3Br_2H_2 + NOBr + HBr$
Violursäure — Alloxanbromid

$N_2C_4O_3(NO_2)H_3 + Br_4 = N_2C_4O_3Br_2H_2 + NO_2Br + HBr.$
Dilitursäure — Alloxanbromid.

Man kann das Alloxanbromid auch direct aus der Hydurilsäure erhalten, wenn man Brom allmälig in die mit Wasser zu einem dicken Brei angerührte Säure einträgt. Die Reaction verläuft wohl folgendermafsen : -

$N_4C_8O_6H_6 + H_2O + Br_6 = N_2C_4O_3Br_2H_2 + N_2C_4O_4H_2 + 4\,HBr;$
Hydurilsäure — Alloxanbromid — Alloxan

indessen wird viel weniger davon gebildet, da bei Gegenwart von Wasser das Bromid gleich in Alloxan übergeht, und es bei viel Wasser sogar ganz dazu verwandelt wird.

Zur Darstellung des Bromids eignet sich die Violursäure am Meisten, und zwar braucht man sie dazu nicht erst in reinem Zustande herzustellen, sondern kann die Einwirkung der Salpetersäure und des Broms auf die Hydurilsäure zu gleicher Zeit vor sich gehen lassen. Man rührt zu diesem Zwecke Hydurilsäure mit Salpetersäure zu einem Brei an und fügt Brom hinzu, bis nichts mehr aufgenommen wird. Erhitzt man dann, so lösen sich die entstandenen Krystalle unter Entwickelung von salpetriger Säure und beim Erkalten krystallisirt das Alloxanbromid in farblosen, glänzenden Blättchen. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pC. der Hydurilsäure. Es bildet sich hierbei keine Dilitursäure, sondern nur Alloxan, was dadurch zu erklären ist, dafs die entstandene Violursäure von Brom sogleich in Alloxanbromid verwandelt wird. Aus der Mutterlauge kann man durch Abdampfen noch etwas gewinnen.

Das Alloxanbromid krystallisirt in Prismen oder quadratischen Blättern von starkem Glanze und ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung ist nicht sehr beständig und zersetzt sich

beim Kochen und längerem Stehen unter Bildung von Alloxan; man krystallisirt es daher besser aus Salpetersäure um, von der es gar nicht angegriffen wird. Trocken hält es sich unverändert.

Die zur Analyse verwendete Substanz war mittelst Brom und Salpetersäure aus Hydurilsäure dargestellt, mit kaltem Wasser gewaschen und unter dem Exsiccator getrocknet.

I. 0,4412 Grm. gaben 0,2733 CO_2 und 0,0315 H_2O.

II. 0,3086 Grm. gaben 0,1936 CO_2 und 0,0268 H_2O.

III. 0,3832 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,5171 Bromsilber.

IV. 0,3507 Grm. gaben nach Dumas 29,5 CC. N, welche 0,0358 Grm. N entsprachen.

Die Formel $N_2C_4O_3Br_2H_2$ verlangt :

	berechnet	I.	II.	III.	IV.
C_4	16,8	17,0	17,1	—	—
H_2	0,7	0,8	0,9	—	—
Br_2	56,0	—	—	56,5	—
N_2	9,8	—	—	—	10,0
O_3	—	—	—	—	—

Das Bromalloxan löst sich leicht in Alkalien. Fügt man zu der ammoniakalischen Lösung Alkohol, so scheidet sich ein Salz aus; erhitzt man dieselbe aber, so findet eine tiefer gehende Zersetzung statt, indem Bromoform entweicht und ein krystallinisches Pulver niederfällt. Dieses letztere ist das Ammoniaksalz einer gebromten Säure, der Brombarbitursäure, und ich glaube die Reaction folgendermafsen erklären zu können :

$$2\,N_2C_4O_3Br_2H_2 + 3\,H_2O = N_2C_4O_3H_2(NH_4)Br + CHBr_3 + NH_3 + 3\,CO_2.$$

Alloxanbromid — Brombarbiturs. Ammon.

Dieselbe einfach-gebromte Säure scheint auch bei der Einwirkung von Blausäure nach folgender Gleichung zu entstehen :

$$N_2C_4O_8Br_2H_2 + C_2NH = N_2C_4O_8BrH_3 + C_2NBr$$

Alloxanbromid — Brombarbitursäure.

Vorstehende Reactionen sind noch nicht vollständig studirt worden und ich würde sie auch nicht hier mitgetheilt haben, wenn nicht gerade das Alloxanbromid am meisten Licht auf die Harnsäuregruppe würfe.

Ich habe diese Substanz als das Bromid des Alloxans bezeichnet, obgleich die Formeln nicht in dem entsprechenden Verhältnifs stehen und nur ein Atom Sauerstoff im Alloxan durch Brom ersetzt ist :

$N_2C_4O_4H_2$ Alloxan — $N_2C_4O_8Br_2H_2$ Alloxanbromid.

Man kann indessen diesen Zusammenhang leicht herstellen, wenn man zu dem Alloxan noch ein At. Wasser hinzuaddirt; vergleicht man dann die beiden Formeln, so findet sich das Brom an der Stelle von 2 (HO) und man hat also ein wirkliches Bromid des Alloxans :

$$N_2C_4O_4H_2 + H_2O = N_2C_4O_8(HO)(HO)H_2 ; \quad N_2C_4O_8Br_2H_2$$

Alloxan — Bromid.

Nun ist diese Formel die ursprünglich von Liebig und Wöhler aufgestellte und die jetzt gebräuchliche ist erst eingeführt, nachdem Gmelin (Handbuch der Chemie, vierte Ausg., IV, 307) gezeigt hatte, dafs dasselbe beim Erhitzen auf 150 bis 160^0 noch Wasser verliert. Man kann daher wohl annehmen, dafs diefs nicht blofs auf dem Verlust von Krystallwasser, sondern auf einer Anhydridbildung beruht, und wir werden sehen, wie sich dann alle Verwandlungen des Alloxans auf das Leichteste deuten lassen.

Behandelt man Alloxanbromid mit Blausäure, so wird ein At. Brom durch Wasserstoff vertreten, und denkt man sich in dem so entstandenen Körper das zurückgebliebene Brom durch HO ersetzt, so bekommt man Dialursäure. Anderer-

seits kann dieses Brom gewifs auch durch Wasserstoff ersetzt werden und man würde dann die Barbitursäure bekommen, von der die gebromten Körper Substitutionsproducte sind. Es finden hier also ähnliche Beziehungen statt, wie zwischen Glycolsäure und Essigsäure; das Alloxanbromid entspricht dem Chlorür der gechlorten Essigsäure oder dem Chlorid der Glycolsäure, das Alloxan der Glycolsäure, die Dialursäure der Essigsäure und die Barbitursäure dem Aldehyd.

Barbitursäure	$N_2C_4O_3H_4$		
Dialursäure	$N_2C_4O_3(HO)H_3$	$N_2C_4O_3BrH_3$	Bromür der Dialursäure oder Brombarbitursäure.
Alloxan	$N_2C_4O_3(HO)_2H_2$	$N_2C_4O_3Br_2H_2$	Bromid des Alloxans oder Bibrombarbitursäure.

Und die drei bromfreien Substanzen stehen in demselben Verhältnifs zu einander, wie die Bernstein-, die Aepfel- und die Weinsäure :

Barbitursäure	$N_2C_4O_3H_4$	$C_4O_4H_6$	Bernsteinsäure
Dialursäure	$N_2C_4O_3(HO)H_3$	$C_4O_4(HO)H_5$	Aepfelsäure
Alloxan	$N_2C_4O_3(HO)_2H_2$	$C_4O_4(HO)_2H_4$	Weinsäure.

Ein anderer Abkömmling der Barbitursäure ist die Hydurilsäure. Denkt man sich nämlich zu dieser ein At. Wasser hinzu, so kann man sie in Dialur- und Barbitursäure spalten.

$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + H_2O = \underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + \underset{\text{Barbitursäure.}}{N_2C_4O_3H_4}$$

Und nun sind alle Reactionen derselben ganz leicht verständlich. Ihre Bildung beruht zunächst darauf, dafs bei der Erhitzung der Dialursäure diese nur zur Hälfte verwandelt wird und eine Doppelverbindung giebt, gerade wie das Alloxantin :

$$\underset{\text{Dialursäure}}{2\,N_2C_4O_4H_4} - O = \underbrace{\underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + \underset{\text{Barbitursäure}}{N_2C_4O_3H_4}} = \text{Hydurilsäure} + \text{Wasser}$$

$$\underset{\text{Dialursäure}}{2\,N_2C_4O_4H_4} + O = \underbrace{\underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4} + \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_5H_4}} = \text{Alloxantin} + \text{Wasser.}$$

Die Einwirkung von Brom auf dieselbe ist ferner ganz klar, die Dialursäure wird dabei zu Alloxan oxydirt und die Barbitursäure giebt das Bibromsubstitutionsproduct, das mit dem Alloxanbromid identisch ist :

$$\underbrace{N_2C_4O_4H_4 + N_2C_4O_3H_4}_{\text{Hydurilsäure}} + \underbrace{6\,Br + H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{N_2C_4O_5H_4}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{N_2C_4O_3Br_2H_2}_{\text{Alloxanbromid}} + 4\,HBr$$

Hydurilsäure + Wasser. Alloxan Alloxanbromid.

Eben so leicht ist die Erklärung der Nitroderivate : Die Violursäure ist nichts anderes als Nitrosobarbitursäure und bildet sich, wie das Alloxanbromid, durch Eintritt von NO in die Barbitursäure, während die andere Hälfte der Hydurilsäure zu Alloxan oxydirt wird. Die Dilitursäure entsteht auf dieselbe Weise durch Eintritt der Gruppe NO_2 :

$$N_2C_4O_4H_4 + N_2C_4O_3H_4 + NO_3H = N_2C_4O_5H_4 + N_2C_4O_3(NO)H_3 + H_2O$$

Hydurilsäure Alloxan Violursäure

$$N_2C_4O_4H_4 + N_2C_4O_3H_4 + 2NO_3H = N_2C_4O_5H_4 + N_2C_4O_3(NO_2)H_3 + NO_2H + H_2O$$

Alloxan Dilitursäure.

Bei Reduction der Nitrokörper tritt die Gruppe NH_2 an die Stelle von NO oder NO_2; diefs geschieht auch hier und es bildet sich die Amidobarbitursäure, welche nichts anderes ist wie Uramil :

$$\left.\begin{matrix} N_2C_4O_3(NO)H_3 \\ N_2C_4O_3(NO_2)H_3 \end{matrix}\right. \qquad \underset{\text{Uramil}}{N_2C_4O_3(NH_2)H_3.}$$

Und jetzt sind wir auch im Stande, die Entstehung der Pseudoharnsäure aus dem Uramil zu verstehen und einzusehen, wefshalb auf diesem Wege keine Harnsäure gebildet werden kann. Es lagert sich nämlich dabei offenbar die Cyansäure an die Amidogruppe des Uramils und giebt so eine Harnstoffverbindung der Barbitursäure :

$$N_2C_4O_3H_3(NH_2,\ CNHO)$$

Pseudoharnsäure,

während die Harnsäure ein entsprechender Abkömmling des Cyanamids ist :

$$N_2C_4O_3H_3(NCyH)$$

Harnsäure.

Da man das letztere nun nicht aus dem Harnstoff erhalten kann, so war es auch unwahrscheinlich, auf dem eingeschlagenen Wege Harnsäure zu bekommen; man darf aber hoffen, dafs die eben dargelegten Beziehungen einen neuen Weg zu diesem Ziele öffnen werden.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Harnsäurederivate der Alloxangruppe zusammengestellt :

$N_2C_4O_3H_4$	$N_2C_4O_3H_4$	Barbitursäure
$N_2C_4O_3BrH_3$	$N_2C_4O_3BrH_3$	Brombarbitursäure
$N_2C_4O_3Br_2H_2$	$N_2C_4O_3Br_2H_2$	Bibrombarbitursäure
$N_2C_4O_3(HO)H_3$	$N_2C_4O_4H_4$	Dialursäure
$N_2C_4O_3(HO)_2H_2$	$N_2C_4O_5H_4$	Alloxan
$N_2C_4O_3(NO)H_3$	$N_3C_4O_4H_3$	Violursäure
$N_2C_4O_3(NO_2)H_3$	$N_3C_4O_5H_3$	Dilitursäure
$N_2C_4O_3(NH_2)H_3$	$N_3C_4O_3H_5$	Uramil
$N_2C_4O_3(NH_2, CNHO)H_3$	$N_4C_5O_4H_6$	Pseudoharnsäure
$N_2C_4O_3(NCNH)H_3$	$N_4C_5O_3H_4$	Harnsäure.

Hierzu gehören noch drei Alloxantine :

$$N_2C_4O_3(HO)_2H_2 + N_2C_4O_3(HO)H_3 - 2\,H_2O = N_4C_8O_7H_4 \text{ Alloxantin}$$
$$N_2C_4O_3(HO)H_3 + N_2C_4O_3H_4 - H_2O = N_4C_8O_6H_6 \text{ Hydurilsäure}$$
$$N_2C_4O_3(NO)H_3 + N_2C_4O_3(NO_2)H_3 = N_6C_8O_9H_6 \text{ Violantin.}$$

So ähnlich sonst die Bildung dieser drei Substanzen ist, so bemerkt man doch einen Unterschied in der Anzahl der Wasseratome, welche austreten, beim Alloxantin zwei, bei der Hydurilsäure eins und beim Violantin gar keins. Es kann diefs aber nicht auffallend sein, da das Austreten von Wasser an die Existenz der Gruppe HO geknüpft ist, und diese ja in den beiden ersteren Gleichungen, aber nicht in der letzten vorkommt. Betrachten wir z. B. die Entstehung des

Alloxantins, so finden sich in dem Alloxan und der Dialursäure drei Wasserreste, von denen indessen nur zwei austreten, um Alloxantin zu bilden. Wirkt jedoch gleichzeitig noch Ammoniak darauf ein, so tritt auch das dritte HO als Wasser aus und man bekommt Murexid :

$$\underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_3(HO)_2H_2} + \underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_3(HO)H_3} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Murexid.}}{N_6C_8O_6H_8} + 3\,H_2O$$

Zum Schlusse sage ich meinen Assistenten, Hrn. Damm und Hrn. Deichsel, meinen besten Dank für die eifrige und erfolgreiche Hülfe, die sie mir bei der Ausführung dieser Arbeit geleistet haben.

Ueber die Hydrate der Kohlenwasserstoffe;

von *A. Wurtz* *).

Ich habe in einer früheren Mittheilung **) gezeigt, dafs das Amylen durch Vereinigung mit Jodwasserstoffsäure oder

*) Compt. rend. LVI, 715.

**) Compt. rend. LV, 370 (diese Annalen CXXV, 114). — An diese Abhandlung erinnert Wurtz (Compt. rend. LVI, 793) in einer Besprechung von Berthelot's Untersuchungen über die Amylalkohole (vgl. diese Annalen CXXVII, 69), und hebt namentlich hervor, dafs er selbst schon die Umsetzung des jodwasserstoffsauren Amylens mit essigsaurem Silber unter Bildung von Amylen und einer mit dem essigsauren Amyl isomeren aber nicht identischen Flüssigkeit beschrieben hatte; er bemerkt noch in Beziehung auf das von Berthelot in dieser Mittheilung Geäufserte, dafs der Letztere keineswegs früher die aus Amylen darzustellende, die Zusammensetzung des Amylalkohols zeigende Substanz als wesentlich verschieden von dem wahren, durch Gährung entstan-

Bromwasserstoffsäure Verbindungen entstehen läfst, welche mit dem Jodamyl und dem Bromamyl isomer sind. Durch Behandlung des jodwasserstoffsauren Amylens mit feuchtem Silberoxyd habe ich ein mit dem Amylalkohol isomeres Hydrat erhalten.

Nachdem ich einige der Kennzeichen angegeben habe, durch welche sich das jodwasserstoffsaure Amylen und das Amylenhydrat von dem Jodamyl und dem Amylhydrat unterscheiden, habe ich diese Untersuchung vervollständigt, und ich will darlegen, dafs man selten bestimmteren und auf auffallenderen Unterschieden in den Eigenschaften beruhenden Fällen von Isomerie begegnet.

Wenn man das Amylenhydrat während einiger Stunden auf 200° erhitzt, so zersetzt es sich zu Amylen und Wasser.

Es absorbirt das Jodwasserstoffgas mit Begierde und unter Temperaturerhöhung. Wenn man die Flüssigkeit bei einer niedrigen Temperatur erhält, so theilt sie sich bald in zwei Schichten; die obere ist reines, bei 130° siedendes jodwasserstoffsaures Amylen, die untere eine gesättigte wässerige Lösung von Jodwasserstoffsäure. Also zersetzt diese

---

denen Amylalkohol, sondern nur als wahrscheinlich nicht mit Rotationsvermögen begabt betrachtet hatte, wie denn auch Berthelot früher die aus dem Amylen durch Vereinigung desselben mit Wasserstoffsäuren entstehenden Verbindungen als mit den aus dem wahren Amylalkohol sich ableitenden Aethern nicht blofs isomer sondern identisch betrachtet hatte. — Berthelot (Compt. rend. LVI, 844) hat hierauf erläutert, dafs es ihm in der erwähnten Mittheilung als Hauptsache erschienen sei nachzuweisen, dafs, was die Art der Umsetzungen betrifft, sich doch das chlorwasserstoffsaure Amylen und das wahre Chloramyl, und das s. g. Amylenhydrat und der wahre Amylalkohol ähnlich verhalten, und dafs allerdings das chlorwasserstoffsaure Amylen als ein wahrer Aether und das Amylenhydrat als ein wahrer Alkohol zu betrachten sei. *D. R.*

Säure das Amylenhydrat bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie sich mit dem Amylen verbindet und das Wasser frei werden läfst.

Leitet man Chlorwasserstoffgas in Amylenhydrat, welches in Eiswasser steht, so geht die Einwirkung in der Kälte vor sich; Wasser scheidet sich ab und es bildet sich chlorwasserstoffsaures Amylen. Dieses besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Chloramyl, aber sein Siedepunkt liegt um etwa 10° niedriger als der der letzteren Verbindung.

Das Brom wirkt auf das Amylenhydrat energisch ein. Jeder Tropfen Brom, welchen man hinzufallen läfst, bringt ein Zischen hervor. Mischt man beide Körper im Verhältnifs von 2 At. Brom auf 1 Mol. Amylenhydrat, so erhält man, wenn man bei sehr niedriger Temperatur operirt, eine rothe Flüssigkeit; aber sobald diese Flüssigkeit die gewöhnliche Temperatur angenommen hat, wirkt das Brom sofort auf das Hydrat ein, und die zwei hauptsächlichsten Producte dieser Einwirkung sind Wasser, welches sich abscheidet, und Bromamylen. Ich habe festgestellt, dafs die sich hierbei ausscheidende Menge Wasser nahezu die mit dem Amylen in dem Hydrat verbundene ist; eine secundäre Reaction läfst eine gewisse Menge Bromwasserstoffsäure entstehen.

Die Einwirkung des Chlors erfolgt in ähnlicher Weise, aber weniger glatt. Es bildet sich — abgesehen von chlorhaltigen Producten, die erst bei höherer Temperatur sieden und vermuthlich ein Gemische von Chloramylen und chlorhaltigen Derivaten desselben sind — chlorwasserstoffsaures Amylen, welches gegen 90° siedet. Diese letztere Verbindung entsteht in Folge secundärer Einwirkung, nämlich durch die der gebildeten Chlorwasserstoffsäure auf überschüssiges Amylenhydrat.

Erhitzt man während längerer Zeit Amylenhydrat mit Essigsäure im Wasserbad, so wird Amylen frei gemacht und

man erhält nur eine sehr geringe Menge eines gegen 125° siedenden Productes, dessen Zusammensetzung auf die des essigsauren Amylens zu beziehen ist.

Natrium zersetzt das Amylenhydrat unter Entwickelung von Wasserstoff. Es gelang mir, in dieser Flüssigkeit nahezu 1 Aeq. Natrium zu lösen, und ich habe eine farblose, halb-durchscheinende, schmelzbare und die Zusammensetzung des Natron-Amylenats $\Theta_5H_{11}Na\Theta = \Theta_5H_{10}, NaH\Theta$ ergebende Masse erhalten. Bei Behandlung dieses Körpers mit jodwasserstoffsaurem Amylen erhielt ich, als Producte einer sehr glatt verlaufenden Einwirkung, Amylen, Amylenhydrat und Jodnatrium:

$$\Theta_5H_{10}, NaH\Theta + \Theta_5H_{10}, HJ = \Theta_5H_{10} + \Theta_5H_{10}, H_2\Theta + NaJ.$$

Wasser scheidet bei der Einwirkung auf Natron-Amylenat wiederum bei 104° siedendes Amylenhydrat aus.

Das jodwasserstoffsaure Amylen wird bei der Behandlung mit Natrium vollständig zersetzt zu Jod, welches mit dem Natrium in Verbindung tritt, Amylen und freiem Wasserstoff. Es bildet sich keine Spur eines bei höherer Temperatur siedenden Kohlenwasserstoffs. Bekanntlich giebt Jodamyl unter denselben Umständen Amyl, welches bei 158° siedet.

Bringt man jodwasserstoffsaures Amylen in eine alkoholische Kalilösung, so erwärmt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich Jodkalium ab; bei der Destillation erhält man dann eine grofse Menge Amylen.

Endlich zersetzt auch das Ammoniak das jodwasserstoffsaure Amylen in gleicher Weise. Es bildet sich Jodammonium und es scheidet sich Amylen ab. Aber zu gleicher Zeit bildet sich eine gewisse Menge einer ammoniakalischen Base, welche mit dem Amylamin identisch oder vielleicht isomer ist.

Wie man sieht, hat sich bei allen Einwirkungen, welchen ich das Amylenhydrat oder das jodwasserstoffsaure Amylen

unterwerfen konnte, Amylen abgeschieden. Es ist diefs die characteristische Eigenschaft dieser Verbindungen, welche sie in bestimmter Weise von den mit ihren isomeren Körpern, dem Amylhydrat und dem Jodamyl, unterscheidet. Während die Amylgruppe €_5H_{11}, die im freien Zustande nicht existirt, leicht aus einer Verbindung in die andere übergeht, wird die Amylengruppe, in dem Hydrat und in der Jodwasserstoffsäure-Verbindung, so zu sagen beim leisesten Anstofs in Freiheit gesetzt. Es scheint, dafs sie nur schwach an das Wasser oder an die Jodwasserstoffsäure gebunden ist, und dieser Umstand erlaubt uns, die Beziehungen betreffs der Isomerie zu erklären, welche zwischen dem Amylhydrat und dem Amylenhydrat und zwischen den entsprechenden Derivaten dieser beiden Substanzen stattfinden.

Das Amylen ist ein nicht gesättigter Kohlenwasserstoff; er verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure, um in den Zustand der Sättigung zu kommen. Warum ist die so entstehende Verbindung nur isomer und nicht identisch mit dem Jodamyl? Diefs kann daran liegen, dafs das Jod in dem Molecul der Jodwasserstoffsäure-Verbindung einen gewissen Platz einnimmt, während es in dem Molecul des Jodamyls sich an einem anderen befindet; dafs es in dem ersteren Molecul die Sättigung eines gewissen Kohlenstoffatomes vervollständigt, während es in dem zweiten diefs für ein anderes Kohlenstoffatom thut.

Aber es kann auch sein, dafs das Jod und der Wasserstoff bei ihrer Verbindung mit dem Amylen nicht eine Lücke ausfüllen, indem sie sich an ein mit Wasserstoff unvollständig gesättigtes Kohlenstoffatom anlagern, sondern dafs sie sich gleichsam an das ganze Molecul anfügen, welches wie ein Ganzes und gleichsam mit der Resultanten der darin enthaltenen Affinitäten wirkt. Diese letztere Hypothese steht in besserem Einklang mit den Thatsachen als die erst besprochene; sie erklärt nämlich die Leichtigkeit, mit welcher sich

das Amylen wieder aus der Jodwasserstoffsäure-Verbindung oder aus dem Hydrat bei den verschiedenartigsten Einwirkungen abscheidet. Das Ganze des Verhaltens wie auch der Bildungsweise dieser Verbindungen wird ausgedrückt durch die Bezeichnungen : jodwasserstoffsaures Amylen und Amylenhydrat, und durch die rationellen Formeln :

$$\Theta_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \Theta_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\H\Theta\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad \Theta_5H_{10},\ H_2\Theta.$$

Hätte man andere Benennungen wählen und andere rationelle Formeln construiren wollen, so würde man sich damit von den Thatsachen entfernt und in nicht zu rechtfertigende Hypothesen verloren haben.

Wie dem auch sei : die Isomerie, um welche es sich hier handelt, gehört nicht zu denen, welche sich nur durch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zu erkennen geben. Bekanntlich unterscheidet sich Pasteur's optisch-inactiver Amylalkohol von dem gewöhnlichen Amylalkohol nur bezüglich des Rotationsvermögens und durch eine Differenz von 2° in dem Siedepunkt, während die chemischen Eigenschaften der beiden Substanzen im Uebrigen dieselben sind. Solche Isomerien, welche nur auf Unterschiede der physikalischen Eigenschaften sich gründen, verdienen kaum diesen Namen, und jedenfalls hat man sie von den Isomerien zu unterscheiden, welche sich auf Verschiedenheiten in den chemischen Eigenschaften gründen. Ich habe gezeigt, dafs diese Verschiedenheiten für die Körper, um welche es sich hier handelt, sehr tiefgehende sind.

Ich will zum Schlusse noch bemerken, dafs das Amylenhydrat nicht etwa eine in ihrer Art einzige Substanz ist. Durch Verbindung des Hexylens mit Jodwasserstoffsäure habe ich eine Verbindung Θ_6H_{12}, HJ erhalten, welche in Berührung mit Wasser und Silberoxyd wieder einen Theil des Kohlen-

wasserstoffs giebt, aber zugleich auch eine gewisse Menge Hexylenhydrat C_6H_{12}, H_2O, welches gegen 130° siedet. Ich habe das Hexylen nach einem neuen Verfahren dargestellt, welches ich demnächst kennen lehren werde. Andererseits habe ich festgestellt, dafs das nach dem eleganten Verfahren von Wanklyn und Erlenmeyer aus Mannit erhaltene Hexylen sich auch mit Jodwasserstoffsäure vereinigt; die so erhaltene Verbindung schien mir einen höheren Siedepunkt zu besitzen als die eben besprochene Verbindung von Jodwasserstoff mit Hexylen.

Das Octylen (Bouis' Caprylen) vereinigt sich mit Jodwasserstoffsäure; aber wenn man auf die so entstehende Verbindung Silberoxyd und Wasser einwirken läfst, wird der Kohlenwasserstoff wieder frei und es bilden sich nur Spuren eines sauerstoffhaltigen Körpers.

Es geht aus dem Vorstehenden hervor, dafs das Amylenhydrat gewissermafsen die experimentale Verwirklichung der Theorie bietet, welche Dumas früher für die Constitution der Alkohole gegeben hatte, einer Theorie, welche nicht auf diese Körper sondern auf die mit ihnen isomeren Substanzen anwendbar ist. Dem Amylenhydrat mufs man vielleicht den Hexylalkohol Wanklyn und Erlenmeyer's an die Seite stellen, so wie den Alkohol, welcher sich aus der von Luynes kürzlich beschriebenen Jodverbindung erhalten läfst. Diese Verbindungen werden ihren Platz neben den Terpentinölhydraten einnehmen, welche seit lange bekannt sind.

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Erlangen;

mitgetheilt von *E. v. Gorup-Besanez.*

I. Ueber das Verhalten der vegetirenden Pflanze und der Ackererde gegen Metallgifte;

von *E. v. Gorup-Besanez.*

So lange man die Ansicht hatte, dafs die Pflanzen ihre dem Boden entstammenden Nahrungsstoffe in einfacher Lösung aufnehmen, mufste man aus den von Saussure und Anderen angestellten Versuchen, welche ergaben, dafs die Pflanzen alle Stoffe, welche ihnen in Lösung dargeboten werden, in gröfserer oder geringerer Menge absorbiren, den Schlufs ziehen, dafs dieselben nicht das Vermögen besitzen, ihrer Entwickelung nachtheilige, oder überhaupt fremdartige Substanzen, die sich in Lösung, oder in löslicher Form im Boden befinden, zurückzuweisen. Was man aber aufserdem noch aus ihnen erschliefsen wollte, dafs die Wurzeln sich gewissermafsen wie ein Schwamm verhalten, und es nur auf physikalische Verhältnisse der Lösungen, so wie auf osmotische der vegetabilischen Zellmembran zurückzuführen sei, wenn sie von der einen Substanz eine gröfsere Quantität aufsaugen, wie von der anderen, ging aus den Versuchen durchaus nicht mit Bestimmtheit hervor, eben so wenig als man aus ihnen darüber ein Urtheil gewinnen konnte, welche Stoffe sich gegen die Pflanzen als Gifte verhielten und welche nicht. Denn wenn man die Pflanzen mit ihren Wurzeln einfach in die Lösungen gewisser Metallsalze brachte, ohne dafs ihnen die zu ihrer Entwickelung unentbehrlichen anorganischen

Substanzen gleichzeitig dargeboten wurden, so wird man sich gegenwärtig nicht darüber verwundern, dafs sie sammt und sonders früher oder später zu Grunde gingen, gegenwärtig, wo wir durch die mühsamen Versuche von Knop, Sachs und Stohmann die grofsen Schwierigkeiten kennen gelernt haben, Landpflanzen in den auf das Sorgfältigste bereiteten wässerigen Lösungen ihrer normalen Nährstoffe zur vollen Entwickelung zu bringen.

Durch die wichtigen Beobachtungen von Way und ihre Vervollständigung und geistige Befruchtung durch Liebig ist die Theorie der Pflanzenernährung in ein neues Stadium getreten, und wir wissen nun mit Bestimmtheit, dafs die Aufnahme der anorganischen Nahrungsstoffe aus dem Boden eine Wechselwirkung zwischen den Wurzelfasern und den die Nährstoffe mit einer gewissen Kraft bindenden Erdtheilchen voraussetzt; von einer einfachen Aussaugung einer Lösung kann demnach bei den Landpflanzen nicht mehr die Rede sein, ja eine solche ist selbst für die Wasserpflanzen nicht mehr haltbar, seit es nachgewiesen ist, dafs auch die letzteren ihre anorganischen Nährstoffe aus dem Medium, in welchem sie leben, in Verhältnissen aufnehmen, die mit der Annahme einer einfachen Aufsaugung der dargebotenen Lösung unverträglich sind.

Es ist klar, dafs gegenwärtig die Versuche von Saussure und andere von demselben Standpunkten ausgehende allen Werth für die Erörterung der Frage verloren haben, ob die Pflanzen gewisse Stoffe, so z. B. Metallgifte, aus dem Boden aufnehmen oder nicht, und es müssen darüber neue, nach richtigeren Principien angestellte Beobachtungen eine Entscheidung anbahnen.

Als einen Anfang dazu möchte ich die nachstehend beschriebenen Versuche angesehen wissen, welche zu dem Zwecke angestellt wurden, zu ermitteln :

1) Ob die Pflanzen aus einem Boden, der gewisse Metallgifte in inniger Mischung und in Verbindungen enthält, die vermittelst der Wurzelsäfte gelöst werden können, dieselben in irgend erheblicher Menge aufnehmen.

2) Wie sich die Ackererde gegen Metallsalze und namentlich gewisse Metallgifte verhält, ob sie ein Absorptionsvermögen dafür besitzt, und auf welche Bestandtheile sich dasselbe erstreckt.

Das Material zur Erörterung der ersten Frage lieferte eine Reihe von Vegetationsversuchen, die ich im botanischen Garten der hiesigen Universität (Erlangen) auf Versuchsbeeten anstellte, die mir mein College A. Schnizlein mit dankenswerther Bereitwilligkeit zur Disposition stellte. Die Versuchspflanzen waren : *Panicum italicum*, *Polygonum fagopyrum*, *Pisum sativum* und *Secale cereale*. Die angewandten Metallgifte : *arsenige Säure*, *kohlensaures Kupfer*, *kohlensaures Blei*, *kohlensaures Zink*, *Quecksilberoxyd*.

Die zu den Versuchen dienende Gartenerde befand sich in Holzkästen von 64 Centimeter Länge, 37 Centimeter Breite und 13 bis 18 Centimeter Höhe, welche so tief in die Beete eingesetzt waren, dafs die Erde innerhalb und aufserhalb der Kästen in gleichem Niveau lag. Je ein Kasten enthielt 30,7 Cubikdecimeter Erde mit 30 Grm. des Metallgiftes *auf das Innigste gemischt*, und in jeden derselben, welcher durch eine Scheidewand in zwei gleiche Hälften getheilt war, wurden zwei Pflanzen eingesäet. Die Einsaat fand am 4. Juni 1862 statt, geerntet wurde Anfangs November.

Die Saat ging in allen Kästen auf, und mit Ausnahme von Panicum italicum entwickelten sich alle übrigen Pflanzen ziemlich kräftig, blühten, setzten Frucht an und boten überhaupt nichts Abnormes dar. Ein etwas schwächliches bleiches Aussehen einiger derselben mochte wohl in zu dichter Einsaat seinen Grund haben. Panicum italicum starb bald nachdem

die ersten Pflänzchen sich zeigten, ab; namentlich in arsenikhaltigem Boden unter auffallender Mifsfärbung der Blätter, aber auch in kupferhaltigem Boden kam die Pflanze nicht fort und erstickte.

Bei der Ernte wurden alle oberirdischen Theile der Pflanze sammt den Früchten abgemäht, und dann sofort auf das Sorgfältigste mechanisch gereinigt. Die Prüfung auf die Metallgifte geschah nach den empfindlichsten und bewährtesten Methoden, wie sie bei forensischen Untersuchungen zur Anwendung kommen. Bei der Prüfung auf Arsenik, Zink und Quecksilber wurde die organische Substanz durch chlorsaures Kali und Salzsäure zerstört und zwar mit genauer Einhaltung aller hier gebotenen Vorsichtsmafsregeln; bei der Prüfung auf Kupfer und Blei verkohlte ich die Pflanze bei möglichst niedriger Temperatur und zog die Kohle mit Salpetersäure aus, die erschöpfte Kohle wurde hierauf unter vollem Luftzutritte unter wiederholter Befeuchtung mit Salpetersäure eingeäschert und die erhaltene Asche ebenfalls auf die Anwesenheit der betreffenden Metalle geprüft. (Bei Blei wurde auf etwa vorhandenes schwefelsaures Blei Rücksicht genommen.) Zur Nachweisung des Quecksilbers bediente ich mich der Electrolyse nach dem Schneider'schen Verfahren. Es diente dazu eine aus 2 bis 4 Grove'schen Elementen bestehende Säule, deren Anode aus einem Golddrahte bestand, dessen eines Ende keulenförmig verdickt war. Die Electrolyse wurde durch 48 Stunden fortgesetzt *).

*) Das Schneider'sche Verfahren zur Nachweisung kleiner Mengen von Quecksilber scheint sonderbarer Weise nicht so allgemein bekannt zu sein, als diese Methode es verdient, obgleich Schneider bereits in den Sitzungsberichten der Wiener Academie für 1860 darüber eine ausführliche Mittheilung gemacht hat, die seither auch als Extraabdruck im Buchhandel erschienen ist. In dem sonst sehr vollständigen und trefflichen *Handbuche der Toxi-*

Ich lasse nun die Resultate der Versuche folgen :

I. *Arsenik.*

1. *Secale cereale.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 20 Grm. Es konnte auch mittelst des Marsh'schen Apparates keine Spur von Arsenik nachgewiesen werden.

---

cologie von Th. A. Husemann, *Berlin 1862*, ist diese Methode nicht erwähnt. Zahlreiche Versuche, welche ich in den letzten Jahren dem Wunsche meines damaligen Collegen Kufsmaul entsprechend über den Quecksilbergehalt des Harns, des Speichels, der drüsigen Organe und der Knochen an Mercurialismus leidender oder daran zu Grunde gegangener Individuen angestellt habe, und deren Resultate in dem Werke : „*Untersuchungen über den constitutionellen Mercurialismus*, von A. Kufsmaul, *Würzburg 1861*" niedergelegt sind, haben mich von der Sicherheit und Empfindlichkeit der Methode hinreichend überzeugt. Das Wesentliche derselben besteht darin, dafs der graue, durch Reiben metallglänzend und weifs werdende Beschlag des Golddrahtes durch die Ueberführung des Quecksilbers in das characteristische Quecksilberjodid mit grofser Schärfe als solches constatirt wird. Diefs geschieht in den allgemeinsten Umrissen in folgender Weise : nach beendigter Electrolyse wird der verquickte Golddraht sorgfältig abgetrocknet, in eine Glasröhre gebracht, die an dem einen Ende zur Capillare ausgezogen ist und dann am anderen zugeschmolzen wird. Man erhitzt die Stelle der Röhre, wo der Golddraht liegt, zum Glühen, wobei das Quecksilber sich als weifslich-graues Sublimat am kälteren Theile der Röhre absetzt, während der Golddraht wieder seine gelbe Farbe annimmt. Man treibt nun den Sublimat durch Erhitzen in den verjüngten Röhrentheil, schmilzt die weitere Röhre sammt dem Golddraht ab und zwar so, dafs noch ein kurzes Stück der weiteren Röhre als kolbige Auftreibung zurückbleibt, öffnet letztere durch Abkneipen des spitz ausgezogenen Endes, bringt mittelst eines Glasfadens eine Spur Jod hinein, schmilzt zu und erwärmt; so wie der Joddampf über den Quecksilbersublimat gelangt, verwandelt sich derselbe in einen prächtig rothen Anflug von Quecksilberjodid. Bezüglich näherer Details verweise ich auf die Orinalabhandlung : „Fr. C. Schneider, *über das chemische und electrolytische Verhalten des Quecksilbers u. s. w. Wien 1860.*" (Aus dem XL. Bande des Jahrgangs 1860 der Sitzungsberichte S. 329 besonders abgedruckt.)

2. *Polygonum fagopyrum.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 148 Grm. Die Prüfung im Marsh'schen Apparate ergab einen deutlichen aber schwachen Arsenspiegel.

II. *Kohlensaures Kupfer.*

3. *Secale cereale.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 33 Grm. Das Resultat der Prüfung auf Kupfer war ein vollkommen negatives.

4. *Polygonum fagopyrum.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 57 Grm. Es konnte keine Spur von Kupfer nachgewiesen werden.

5. *Pisum sativum.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 93 Grm. Auch hier war das Resultat der Prüfung auf Kupfer ein völlig negatives.

III. *Kohlensaures Blei.*

6. *Secale cereale.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 42 Grm. Es war keine Spur von Blei nachzuweisen.

7. *Polygonum fagopyrum.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 60 Grm. Eine Spur von Blei wurde gefunden.

8. *Pisum sativum.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 98 Grm. Das Resultat war hier ein vollkommen negatives.

IV. *Kohlensaures Zink.*

9. *Secale cereale.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 53 Grm. Es konnte kein Zink aufgefunden werden.

10. *Polygonum fagopyrum.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 65 Grm. Auch hier war das Resultat ein negatives.

11. *Pisum sativum.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 115 Grm. Es konnte kein Zink nachgewiesen werden.

V. *Quecksilberoxyd.*

12. *Secale cereale.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze :

75 Grm. Es konnte keine Spur von Quecksilber nachgewiesen werden.

13. *Polygonum fagopyrum.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze : 80 Grm. Eine schwache aber deutliche Spur von Quecksilber wurde nachgewiesen.

14. *Pisum sativum.* — Gewicht der lufttrockenen Pflanze: 142 Grm. Die Electrolyse ergab eine deutliche Verquickung des Golddrahts und einen eben so deutlichen Anflug von Quecksilberjodid in der Glasröhre.

Werfen wir einen Rückblick auf die obenstehenden Beobachtungen, so finden wir, dafs unter 14 Versuchen nicht weniger wie 10 ein vollkommen negatives Resultat ergaben, während in vier Versuchen *Spuren* der betreffenden Metalle nachgewiesen wurden. Drei dieser Versuche mit positivem Resultat beziehen sich auf den Nachweis des Quecksilbers und des Arsens; nun ist es aber bekannt, dafs die Methoden zur Nachweisung dieser Metalle zu den allerempfindlichsten gehören, die die analytische Chemie besitzt. Nach den Versuchen von F. C. Schneider läfst sich durch sein Verfahren $^1/_{500000}$ Quecksilber mit voller Bestimmtheit nachweisen und vom Marsh'schen Apparate ist es bekannt, dafs er noch $^1/_{1000000}$ Arsenik in einer Flüssigkeit anzeigt. In allen Versuchen handelte es sich sonach, wie ich wiederhole, *um Spuren*, und zwar um geringe Spuren, die nur mittelst der empfindlichsten Methoden zu constatiren waren. Wir sind daher berechtigt, aus den angestellten Versuchen den Schlufs zu ziehen, dafs die Pflanzen aus einem Boden, der Arsenik, Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd oder Quecksilberoxyd in inniger Mischung enthält, entweder nichts von diesen Metallen, oder nur geringe Spuren aufnehmen.

Als diese Untersuchungen schon ihrem Abschlusse nahe waren, kam mir die Abhandlung Daubeny's (Chem. Soc. Journ. XV, 16) zu Gesichte, worin er Versuche beschreibt,

die er über die eventuelle Aufnahme von Arsenik, Baryt und Strontian in die Gersten- und Turnipspflanze anstellte. In der einen Versuchsreihe wurden die Versuchsfelder mit Lösungen der betreffenden Substanzen begossen, in der anderen wurden diese in festem Zustande (Arsensäure, salpetersaurer Baryt und salpetersaurer Strontian) vor der Saat in den Boden gebracht. Die Ernte fiel in der zweiten Versuchsreihe so reichlich aus, wie unter normalen Bedingungen, und in keinem Falle wurde eine Spur jener Substanzen in den Pflanzen aufgefunden. Bei der ersten Versuchsreihe, wo die Lösungen der genannten Substanzen zur Anwendung kamen, fand Daubeny Spuren von Arsenik in der Gerste, und Spuren von Baryt im Turnipskraute; er ist aber der Meinung, dafs dieselben den Pflanzen wohl nur äufserlich angehangen hatten. Diese Möglichkeit, die auch für die von mir ausgeführten Versuche zur Erwägung kommen könnte, hat aber keine practische Bedeutung, denn die Frage, ob das Vermögen der Wurzeln, den Uebergang gewisser Stoffe aus dem Boden in die Pflanze auszuschliefsen, ein absolutes sei, ist längst entschieden und unbedingt zu verneinen. In dem Holz der Buche, Birke, Föhre hat Forchhammer Spuren von Blei, Zink und Kupfer, in dem der Eiche Spuren von Zinn, Blei, Zink und Kobalt nachgewiesen, und für das Zink liegt die interessante Thatsache vor, dafs die *Viola calaminaria*, welche so characteristisch für die Zinklager bei Aachen ist, dafs man neue Fundorte der Zinkerze nach dem Standorte der Pflanze aufgesucht hat, in ihrer Asche Zinkoxyd enthält (Al. Braun) *).

In den Hauptresultaten aber stimmen die Versuche von Daubeny mit den meinigen überein, und die des erstgenannten Forschers ergänzen die meinigen insoferne, als sie

*) J. v. Liebig, die Naturgesetze des Feldbau's; 1862, S. 61.

zeigen, dafs auch dann, wenn die betreffenden Substanzen *in Lösung* dem Boden dargeboten werden, sie entweder gar nicht oder höchstens spurenweise in die Pflanzen übergehen. Dafs übrigens der Unterschied nur ein scheinbarer ist, werden die nun mitzutheilenden Beobachtungen ohne Weiteres ergeben.

Der Weg zur Erörterung der zweiten Frage, die ich mir stellte, ob nämlich die Ackererde für Metallsalzauflösungen und für Metallgifte überhaupt ein Absorptionsvermögen besitze, ähnlich demjenigen, welches sie für Kali, Ammoniak, Phosphorsäure und Kieselerde zeigt, war durch die Untersuchungen Liebig's genau vorgezeichnet. Lösungen von arseniger Säure, schwefelsaurem Kupfer, salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Zink, Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Manganoxydul und Brechweinstein von bestimmtem Gehalt wurden durch die in Stechhebern von 240, 246 und 230 CC. Capacität befindliche Versuchserde filtrirt. Die Lösungen der verschiedenen Substanzen waren so titrirt, dafs 1 CC. derselben 1 oder 2 Milligrm. Substanz enthielt. Es wurden meist 250 CC. der Lösung durchfiltrirt und dann noch mit dem doppelten Volumen destillirten Wassers nachgewaschen. Zu den Versuchen dienten drei Erden : 1) ungedüngte Gartenerde aus dem botanischen Garten der Universität; 2) ungedüngte Ackererde von einem Felde bei Erlangen, beides Sandboden; 3) eine Ackererde aus Ostindien aus der Nachbarschaft von *Kathmandu*, der Hauptstadt von *Nepál*, schwerer Thonboden, die ich der Gefälligkeit des Herrn R. v. Schlagintweit verdanke.

Ich lasse nun die Versuche in der Ordnung, in der sie angestellt wurden, folgen :

1. Schwefelsaures Kupfer.

a) Gartenerde. — Cubikinhalt derselben 240 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. der Lösung = 1 Milligrm. $CuO, SO_3 + 5 aq$.

Im Filtrat liefs sich keine Spur von Kupfer nachweisen. Chlorbaryum gab in dem mit Salpetersäure versetzten einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der geglüht 0,242 Grm. wog. Diefs entspricht 0,083 Schwefelsäure.

250 CC. der Lösung entsprechen 0,0801 Schwefelsäure.

Es war demnach alles Kupfer von der Erde zurückgehalten, während alle Schwefelsäure in das Filtrat übergegangen war. Das geringe Mehr der Schwefelsäure des Filtrats konnte von einem Sulfate stammen, welches aus der Erde selbst ausgelaugt war.

Um hierüber Aufschlufs zu erhalten, wurden durch 240 CC. derselben Erde 750 CC. destillirtes Wasser filtrirt und die Schwefelsäure im Filtrate bestimmt : es wurden 0,0197 schwefelsaurer Baryt erhalten = 0,0067 Schwefelsäure. 0,083 — 0,006 = 0,077 Schwefelsäure für 0,080.

b) Dieselbe Gartenerde. — Cubikinhalt derselben 230 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. der Lösung = 2 Milligrm. $CuO, SO_3 + 5$ aq.

Im Filtrat konnte keine Spur Kupfer nachgewiesen werden, wohl aber gab Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

2. *Schwefelsaures Zink.*

Gartenerde. — Cubikinhalt derselben 230 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 1 Milligrm. $ZnO, SO_3 + 7$ aq.

Im Filtrat liefs sich nur eine zweifelhafte Spur Zink nachweisen, dasselbe enthielt aber reichlich Schwefelsäure.

3. *Salpetersaures Blei.*

Ackererde aus einem Felde bei Erlangen. — Cubikinhalt derselben 246 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 1 Milligrm. PbO, NO_5.

Im Filtrat war keine Spur Blei, dagegen reichlich Salpetersäure.

4. *Arsenige Säure.*

a) Ackererde aus einem Felde bei Erlangen. — Cubikinhalt derselben 240 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 1 Milligrm. AsO_3.

Im Filtrate gab Schwefelwasserstoffgas nach Zusatz von etwas Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Schwefelarsen. Nach vollständiger Ausfällung wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in caustischem

Ammoniak aufgenommen, die ammoniakalische Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit rauchender Salpetersäure wiederholt behandelt, die Masse mit Natronlauge neutralisirt und unter Zusatz von etwas Salpeter verpufft, die Schmelze in Wasser aufgelöst und mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak gefällt. Die gefällte arsensaure Ammoniak-Magnesia wurde bei 100° C. getrocknet und gewogen. Ihr Gewicht betrug 0,409 Grm. = 0,2476 AsO_5 und 0,213 Grm. AsO_3. Von 250 Milligrm. Arsenik wären demnach 213 Milligrm., d. h. 85,2 pC. durch die Erde unabsorbirt hindurchgegangen.

b) Ostindische Ackererde von Kathmandu, Nepál. — Cubikinhalt derselben 240 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 1 Milligrm. AsO_3.

Auch hier gab im mit Salzsäure versetzten Filtrate Schwefelwasserstoffgas einen reichlichen Niederschlag von Schwefelarsen. In derselben Weise wie oben behandelt, gaben 0,2792 Grm. arsensaurer Ammoniak-Magnesia = 0,169 Grm. Arsensäure und 0,1455 AsO_3. Durch diese Erde waren mithin von 250 Milligrm. Arsenik nur 145,5 Milligrm., d. h. 58,2 pC. hindurchgegangen.

5. *Quecksilberchlorid.*

a) Gartenerde. — Cubikinhalt derselben 246 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 1 Milligrm. HgCl.

Im Filtrat war keine Spur Quecksilber nachzuweisen; unter den geeigneten Bedingungen mit salpetersaurem Silber gefällt gab es 0,265 Grm. AgCl = 0,0655 Chlor. 250 CC. der Lösung enthielten 0,0648 Chlor.

Es war demnach alles Quecksilber zurückgehalten, alles Chlor durchgegangen.

b) Gartenerde. — Cubikinhalt derselben 240 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 2 Milligrm. HgCl.

Auch bei diesem Versuche liefs sich im Filtrate keine Spur Quecksilber entdecken, dagegen enthielt es reichlich Chlor.

6. *Schwefelsaures Eisenoxydul.*

Ackererde aus der Nähe von Erlangen. — Cubikinhalt derselben 230 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 1 Milligrm. FeO, SO_3 + 7 aq.

Im Filtrate gab Schwefelammonium nicht den geringsten Niederschlag; dagegen enthielt es reichlich Schwefelsäure.

7. *Schwefelsaures Manganoxydul.*

Ackererde aus der Nähe von Erlangen. — Cubikinhalt derselben 240 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 2 Milligrm. MnO, SO_3 + 7 aq.

Im Filtrate liefs sich auch mittelst der empfindlichsten Reagentien keine Spur Mangan nachweisen; in dem mit Salzsäure versetzten Filtrate gab aber Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, dessen Gewicht 0,4681 Grm. betrug. Diefs entspricht 0,1605 Schwefelsäure. Den 0,500 Grm. schwefelsaurem Manganoxydul der Lösung entsprechen 0,1443 Grm. Schwefelsäure. Das im Filtrate gefundene Mehr ist zum Theil auf Rechnung des Umstandes zu setzen, dafs die Krystalle etwas verwittert waren, zum anderen Theil wohl möglicher Weise dadurch bedingt, dafs das Wasser aus der Erde eine gewisse Menge eines Sulfates aufnahm (vgl. Versuch 1).

Jedenfalls geht aus diesem Versuche hervor, dafs auch hier eine vollständige Trennung der Säure von der Basis stattfand.

8. *Brechweinstein.*

a) Gartenerde. — Cubikinhalt derselben 246 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 2 Milligrm. Brechweinstein (krystallisirt).

Im Filtrate gab Schwefelwasserstoff einen reichlichen Niederschlag von Schwefelantimon. Nach beendigter Ausfällung wurde derselbe gesammelt und nach der Bunsen'schen Methode in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt. Das Gewicht des letzteren betrug 0,0492 Grm. = 0,0388 Antimon.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wurde eingedampft, mit Barytwasser und Chlorbaryum ausgefällt, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gekocht, vom Niederschlage abfiltrirt, abgedampft, schwach geglüht, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die wässerige Lösung mit Platinchlorid im Ueberschufs versetzt eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Auf diese Weise wurden 0,0995 Kaliumplatinchlorid erhalten = 0,0159 Kalium.

In 250 CC. der Lösung waren 0,500 Grm. Brechweinstein enthalten; diefs entspricht 0,1809 Antimon und 0,0589 Kalium.

Unabsorbirt blieben daher von 100 Theilen Antimon des Brechweinsteins 21,4 pC. Antimon, und es waren demnach von der Erde zurückgehalten 78,6 pC.

Von 100 Theilen Kalium des Brechweinsteins fanden sich im Filtrate 26,9 pC. wieder; es schien demnach als wäre eine partielle Zerlegung des Doppelsalzes eingetreten, und vom Kalium daraus weniger zurückgehalten wie vom Antimon. Um darüber ins Klare zu kommen, wurde ermittelt, wie viel Kalium 750 CC. destillirtes Wasser aus 246 CC. der angewendeten Erde für sich aufnahmen. Es wurden 0,037 Grm. Kaliumplatinchlorid erhalten = 0,0059 Kalium. Ziehen wir diese Menge von der Gesammtmenge des gefundenen Kaliums ab : 0,0159 — 0,0059, so erhalten wir als wirklich dem nicht absorbirten Theile des Brechweinsteins entsprechendes Kalium 0,010, während dem gefundenen 0,0388 Antimon 0,0126 Kalium entsprechen würden. Keinesfalls wird demnach weniger Kalium zurückgehalten und es scheint eine Zerlegung des Doppelsalzes nicht einzutreten. Genaue Uebereinstimmung war natürlich von dem Controlversuch nicht zu erwarten, da dazu nicht dieselbe Erdprobe verwendet werden konnte, die zur Filtration der Brechweinsteinlösung diente.

b) Dieselbe Gartenerde. — Cubikinhalt derselben 240 CC. Volumen der durchfiltrirten Lösung 250 CC. 1 CC. = 2 Milligrm. Brechweinstein.

Das Filtrat, in derselben Weise wie unter a) behandelt, gab 0,041 SbO_4 = 0,0324 Sb und 0,108 Kaliumplatinchlorid = 0,0173 Kalium. Hiervon die Menge Kalium abgezogen, die durch das Wasser aus der Erde ausgelaugt wurde, 0,0059, bleiben 0,0114 Kalium als dem durchgegangenen Brechweinstein entsprechend. Von 0,1809 Grm. Antimon des Brechweinsteins erschienen demnach 0,0324 Grm. = 17,9 pC., und von 0,0589 Kalium 0,0114 = 19,3 pC. im Filtrate wieder. Es waren demnach über 80 pC. von der Erde zurückgehalten.

In beiden Versuchen liefs sich, wie ich schliefslich bemerke, die Weinsäure im Filtrate nachweisen.

Diese Versuche belehren, dafs die Ackererde ein beträchtliches Bindungsvermögen für Metallsalze besitzt, dafs sich aber dasselbe nur auf die Basen, nicht aber auf die Säuren erstreckt; es müssen daher die Basen durch gewisse Bestandtheile der Erde gebunden werden. Aus Auflösungen von Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxyd-, Zinkoxyd-, Eisen- und Manganoxydulsalzen wurden in obigen Versuchen die Metalloxyde vollständig zurückgehalten, während, wie einige

quantitative Versuche nachwiesen, die Säuren vollständig in das Filtrat übergegangen waren. Wesentlich verschieden ist das Verhalten des Arseniks und Brechweinsteins. Von ersterem wird in der That nur ein Theil zurückgehalten, wenn man die Versuche nach denselben Normen anstellt, wie jene mit Metallsalzen; das Absorptionsvermögen der Ackererde für Arsenik ist demnach ein beschränkteres, und dasselbe gilt, wenn auch nicht in gleichem Mafse, für den Brechweinstein. Bei letzterem scheint es besonders bemerkenswerth zu sein, dafs in der Doppelverbindung das Kali mit einer Kraft gebunden ist, welche das Anziehungsvermögen der Erde für selbes übertrifft; denn sonst müfste sämmtliches Kali zurückgehalten sein, während annähernd nur eben so viel zurückgehalten wurde, als dem zurückgehaltenen Antimonoxyd entsprach.

Dafs endlich die Absorptionsfähigkeit verschiedener Erden eine verschiedene ist, dürfte aus dem Resultate der Versuche Nr. 4 a) und b) erschlossen werden; doch müfsten darüber weitere Untersuchungen Licht verbreiten. Die zunächst zu erörternden Fragen wären nun folgende : 1) an welche Basen gebunden gehen die Säuren in das Filtrat über, denn dafs sie nicht als freie Säuren übergehen, ergiebt die Thatsache, dafs die Filtrate neutral, oder höchstens schwach sauer reagirten; 2) wie und an welche Bestandtheile der Erde sind die absorbirten Metalloxyde gebunden, mit anderen Worten : von welchen Bestandtheilen der Erde ist ihr Absorptionsvermögen abhängig. Ich gedenke demnächst auf diese Fragen zurückzukommen.

Ausgegeben am 6. August 1863.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVII. Bandes drittes Heft.

Ueber Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff;

von *F. Wöhler.*

Die Körper, die den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, entstehen aus einer Verbindung von Calcium mit Silicium, deren Darstellungsweise und Zusammensetzung daher vorausgeschickt werden mufs *).

Diese Verbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Silicium mit Chlorcalcium und Natrium. Das zweckmäfsigste Verhältnifs scheint zu sein : 20 Grm. krystallisirtes Silicium **), 200 Grm. geschmolzenes Chlorcalcium, 46 Grm. Natrium. Man verfährt auf folgende Weise : Das fein geriebene Silicium wird mit dem in einer heifsen

*) Die Angaben in der vorläufigen Notiz CXXV, 255 sind nach dem Folgenden zu berichtigen.

**) Bei dem jetzigen niedrigen Preise des Aluminiums ist es am zweckmäfsigsten, das Silicium hierzu durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Aluminium mit 5 Th. gepulvertem gewöhnlichem Glas und ungefähr 10 Th. Kryolith darzustellen. Der schwarze Regulus mufs, zur Ausziehung des Aluminiums mit Salzsäure, gepulvert und das zurückbleibende Silicium zuletzt mit Flufssäure behandelt werden.

Reibschale gepulverten Chlorcalcium innig gemengt, das Gemenge in einen trockenen erwärmten Cylinder gegeben und ungefähr die Hälfte des Natriums, das man rasch in kleine Stückchen zerschneidet, unmittelbar hinzufallen gelassen. Die Masse wird dann in dem verschlossenen Cylinder durch Schütteln innig gemengt, und so auch die Oxydation des Natriums möglichst verhütet. Unterdessen hat man in einem gut ziehenden Windofen einen fehlerfreien hessischen Tiegel bis zum vollen Glühen gebracht. Auf seinen Boden schüttet man etwas geglühtes Kochsalz, legt darauf die andere Hälfte des Natriums als ganzes Stück, schüttet das obige Gemenge rasch und auf einmal darauf und auf dieses eine Lage gepulvertes, vorher geschmolzen gewesenes Kochsalz. Nachdem man die Masse rasch etwas zusammengedrückt und den Tiegel bedeckt hat, verstärkt man das Feuer, am Besten mit einem Gemenge von Coaks und Holzkohlen. Wenn man keine Natriumflamme mehr unter dem Deckel hervorbrennen sieht, unterhält man das Feuer noch $^1/_2$ Stunde lang, indem man die Hitze bis ungefähr zum Schmelzpunkt des Roheisens steigert. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel; ist die Operation gut gelungen, so findet man das Kieselcalcium zu einem einzigen Regulus zusammengeschmolzen, von dem die Schlacke *) leicht abzulösen ist. Man hat ihn in einem trockenen, gut schliefsenden Gefäfs zu verwahren.

Das so erhaltene Kieselcalcium hat folgende Eigenschaften : Es ist bleigrau, vollkommen metallglänzend, von grofsblätterigem krystallinischem Gefüge; auf der Oberfläche

---

*) Bei Behandlung derselben mit Wasser bleibt eine graue Substanz ungelöst, die im Wesentlichen aus Stickstoffsilicium besteht und beim Schmelzen mit Kalihydrat reichlich Ammoniak entwickelt.

der geschmolzenen Massen sind meist glänzende Krystallflächen zu bemerken, und einzelne kleinere Körner zeigten Flächen, die eine hexagonale Krystallform vermuthen lassen. An der Luft zerfällt es nach und nach zu einer Masse von kleinen, wie Graphit aussehenden metallglänzenden Blättern. Rascher, schon nach wenigen Stunden, geschieht diefs in Wasser unter nicht sehr starker, aber lange anhaltender Wasserstoffgasentwickelung. Das Wasser wird dabei alkalisch und enthält dann Natron, Kalkhydrat und etwas Chlorcalcium. Nach diesem Zerfallen hat die Substanz an Gewicht zugenommen und giebt bei der Analyse einen beträchtlichen Verlust, herrührend von Sauerstoff, den nebst Wasser ein Theil des Calciums und Siliciums aufgenommen hat, welche oxydirte Verbindung durch Wasser nicht vollständig ausgezogen wird.

Von Salpetersäure, selbst von rauchender, wird das Kieselcalcium nicht angegriffen, was nach der Beobachtung von Bunsen, dafs das Calcium in Salpetersäure unverändert bleibt, vorauszusehen war. Aus dem in Wasser zerfallenen und ausgewaschenen dagegen zieht Salpetersäure Kalk aus, ohne dafs aber die Blätter ihren Glanz verlieren. Werden sie dann wieder ausgewaschen und getrocknet, so entwickeln sie beim Erhitzen in einem Rohr Wasserstoffgas, zum Beweis, dafs sie die unten zu beschreibende oxydirte Siliciumverbindung enthalten.

Am merkwürdigsten ist das Verhalten des Kieselcalciums zu Chlorwasserstoffsäure, durch die es, wie weiter unten näher angegeben ist, unter heftiger Wasserstoffentwickelung in eine orangegelbe Substanz verwandelt wird. Aehnlich wirken verdünnte Schwefelsäure und selbst Essigsäure. Am heftigsten wirkt Flufssäure darauf, mit der ebenfalls die gelbe Substanz entsteht, die aber dann bald weifs wird und

verschwindet. In Wasserdampf zum Glühen erhitzt bleibt es unverändert.

Wie schon aus den obigen Angaben hervorgeht, enthält das Kieselcalcium aufser den Hauptbestandtheilen noch Natrium; es enthält aber stets auch Silicium frei beigemengt, welches offenbar die Eigenschaft hat, sich in der schmelzenden Masse, gleich wie in Aluminium und Zink, aufzulösen und beim Erstarren wieder auszukrystallisiren. Es enthält aufserdem Aluminium, Magnesium und Eisen, wenn die zur Darstellung angewandten Materialien nicht rein waren. Die Mengen dieser fremden Bestandtheile können sehr variirend sein, wie die folgendenAnalysen zeigen. Diese geschahen auf die Weise, dafs die Substanz mit Salzsäure zersetzt, die entstandene gelbe Siliciumverbindung durch Ammoniak in Kieselsäure verwandelt, die Masse zur vollständigen Trockne abgedampft, wieder mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt und das Gemenge von Kieselsäure und freiem Silicium abfiltrirt wurde. Nach dem Glühen und Wägen wurde aus dem Gemenge die Kieselsäure durch Flufssäure ausgezogen. Das zurückbleibende Silicium ist krystallinisch, metallglänzend und wird weder durch Flufssäure noch durch Glühen an der Luft verändert. Aus der Lösung der basischen Metalle wurden diese auf gewöhnliche Weise abgeschieden. Zu den meisten Analysen wurden über 2 Grm. Substanz angewendet *).

Fünf Proben von verschiedener Darstellung gaben folgende Resultate :

*) Die meisten Analysen sind mit grofser Sorgfalt von Dr. Hampe gemacht worden, der mir überhaupt bei dieser ganzen Untersuchung grofse Hülfe geleistet hat.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Freies Silicium	6,68	17,92	65,24	65,65	8,63
Gebundenes Silicium	52,16	46,58	19,19	14,55	51,98
Calcium	34,51	28,84	13,41	9,53	34,89
Magnesium	2,48	0,58	0,17	2,19	0,67
Natrium	1,01	3,35	0,39	0,73	0,54
Aluminium	0,22	0,31	0,50	3,16	0,59
Eisen	1,22	0,51	0,30	2,19	2,11
	98,28	98,14	99,20	98,00	99,41.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken : Erstlich scheint es ganz vom Zufall und von dem ungleichen Feuersgrad, den man nur ungefähr in der Gewalt hat, abzuhängen, wie viel Silicium frei, ungebunden bleibt, wie die so sehr abweichenden Mengen zeigen. Um dasselbe ebenfalls in Verbindung mit Calcium zu bringen, wurde ein krystallinischer Regulus mit blätterigem Bruche von Neuem mit Chlorcalcium und Natrium zusammengeschmolzen und zwar bei sehr starker Hitze. Der so erhaltene Regulus hatte eine sehr krystallinische Oberfläche, aber im Bruch war er nun feinkörnig, nicht mehr blätterig. Er zerfiel nicht in Wasser und entwickelte nur ganz schwach Wasserstoffgas. Er hatte nun die in IV. angegebene Zusammensetzung. Es sieht also aus, als ob in hoher Temperatur das Calcium das entstandene Chlornatrium wieder zersetze, dessen Natrium austreibe und so den Gehalt an freiem Silicium erhöhe.

Die Massen mit über 2 pC. Magnesium waren mit Chlorcalcium bereitet, in dem ein Gehalt an Chlormagnesium nicht vermuthet wurde. Die Massen II., III. und V. dagegen waren mit Chlorcalcium erhalten, das aus klarem isländischem Doppelspath bereitet war.

Der gröfsere Aluminiumgehalt in IV. rührte aus Silicium, das mit Aluminium dargestellt und nicht vollständig genug gereinigt war. Denselben Ursprung hat das Eisen,

herrührend aus dem Zink, aus dem das Silicium krystallisirt war. Die kleineren Gehalte an Aluminium und Eisen stammen ohne Zweifel aus der Tiegelmasse.

Alle diese Massen bildeten mit Salzsäure die gelbe Verbindung, am langsamsten die mit den gröfseren Gehalten an freiem Silicium.

Es ist klar, dafs die Hauptverbindung in diesen Massen Kieselcalcium ist, das man aber stets mit jenen anderen Körpern zusammengeschmolzen erhält. Es ist nun schwer zu sagen, wie diese letzteren unter einander oder in welchen Verhältnissen sie mit Silicium verbunden sind; die Entscheidung der Frage ist um so schwieriger, als wahrscheinlich je nach der Temperatur die Verbindungsweise eine verschiedene sein kann und die Massen eine Natrium-Calcium-Verbindung eingeschmolzen enthalten, die für sich das Wasser zersetzt und, wie bereits erwähnt, das sonderbare Zerfallen derselben in Wasser bewirkt.

Eine solche zuerst mit Wasser ausgelaugte Blättermasse wurde mit concentrirter Salpetersäure behandelt, die sich damit erhitzte und viel Kalk auszog, und darauf mit einer ziemlich concentrirten Kalilauge einen Tag lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, während dessen eine schwache Entwickelung von Wasserstoffgas stattfand. Die Kalilauge nahm dabei, wie erwartet wurde, ziemlich viel Kieselsäure auf, die freilich zum Theil wenigstens von freiem Silicium herrühren kann, das sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Kalilauge auflöst. Die so behandelte, gut ausgewaschene Masse, die ihr metallisches Aussehen durchaus nicht verändert hatte, wurde nun nochmals mit verdünnter Salpetersäure behandelt, gewaschen und getrocknet. Mit Salzsäure bildete sie noch wie vorher die gelbe Verbindung. Bei der Analyse gab sie das Resultat V., es

fand also hier kein Verlust statt, wie bei der Analyse der zerfallenen Masse ohne diese Behandlung.

Chlorcalcium, mit Silicium ohne Natrium zusammengeschmolzen, wird nicht zersetzt, letzteres nimmt keine Spur Calcium auf.

Aus diesen Analysen ist jedenfalls zu ersehen, dafs das relative Verhältnifs zwischen Calcium und Silicium im Allgemeinen sich dem Aequivalentverhältnifs = $CaSi^2$ nähert *). Nimmt man dann an, dafs z. B. in der Zusammensetzung von II. auch Natrium und Magnesium als $NaSi^2$ und $MgSi^2$ enthalten seien, so bleiben im Ganzen noch 45,15 gebundenes Silicium, die um $CaSi^2$ zu bilden 29,40 Calcium erfordern. Gefunden wurden 28,84. Oder in der Analyse V. müfsten die 34,89 Calcium, um $CaSi^2$ zu bilden, 48,77 Silicium aufnehmen. Die gefundene Menge des letzteren ist 51,98; die Differenz zwischen dieser und der berechneten Menge ist 3,21, von welchem Ueberschufs wohl mit Gewifsheit anzunehmen ist, dafs damit die vier anderen Metalle verbunden waren.

Ich glaube also annehmen zu können, dafs der Hauptbestandtheil dieser Massen $CaSi^2$ ist, bestehend in 100 Theilen aus :

Calcium	41,7
Silicium	58,3.

Nur mit dieser Zusammensetzung stimmt mit Wahrscheinlichkeit die Bildungsweise und Zusammensetzung des gelben Körpers, der durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure aus diesem Kieselcalcium entsteht und den ich nun beschreiben und mit dem Namen Silicon bezeichnen will.

Das *Silicon* wird auf folgende Weise dargestellt : Gröblich zerkleinertes oder in Wasser zu Blättern zerfallenes

---

*) Si = 14, wie überall in dieser Abhandlung.

Kieselcalcium wird mit rauchender Salzsäure übergossen in einem Gefäfs, das in kaltem Wasser steht, um Erwärmung der Masse zu verhüten. Es tritt bald Wasserstoffentwickelung ein und das Kieselcalcium wird allmälig in Silicon verwandelt. Unter öfterem Umrühren, um den Schaum vollständiger mit der Säure in Berührung zu bringen, läfst man die Masse an einem dunkeln Ort mehrere Stunden lang stehen, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat. Man verdünnt sie dann mit dem 6- bis 8fachen Volum Wasser, filtrirt das Silicon möglichst vor dem Licht geschützt ab, wascht es vollständig aus, prefst es zwischen Löschpapier und läfst es im leeren Raum über Schwefelsäure trocknen, indem man die Glocke mit einem schwarzen Tuch bedeckt hält.

Das Silicon ist lebhaft orangegelb; es besteht aus durchscheinenden gelben Blättchen, die wohl nur Pseudomorphosen nach dem krystallinischen Kieselcalcium sind. Es ist unlöslich in Wasser, in Alkohol, in Kieselchlorid, in Phosphorchlorür, in Schwefelkohlenstoff. Beim Erwärmen wird es vorübergehend tiefer orangegelb. Stärker erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit schwacher Verpuffung und Funkensprühen unter Zurücklassung von Kieselsäure, die durch amorphes Silicium braun gefärbt ist. Ohne Luftzutritt erhitzt, entwickelt es Wasserstoffgas nnd hinterläfst ein Gemenge von Kieselsäure und amorphem Silicium in Gestalt glänzender, schwarzbrauner Blättchen. Erst nach vollem Glühen hört die Wasserstoffentwickelung auf. War es mit einer nicht ganz concentrirten Säure bereitet, so enthält es die weiter unten beschriebene farblose Verbindung beigemengt; es ist dann heller an Farbe und zeigt beim Erhitzen auch in einer Röhre eine Art Verpuffung, unter gleichzeitiger Entwickelung von selbstentzündlichem Kieselwasserstoffgas. Diese Zersetzung des Silicons in der Wärme beginnt schon bei 100°. Sowohl für sich als mit Wasser bis zu 100° erhitzt

entwickelt es, wiewohl nur langsam, Wasserstoffgas und wird blasser. Aber mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr bis zu 190° erhitzt, verwandelt es sich rasch und vollständig in weifse Blättchen von reiner Kieselsäure; das Rohr enthält dann comprimirtes Wasserstoffgas.

Sehr merkwürdig ist sein Verhalten im Licht. Im Dunkeln bleibt es, selbst im feuchten Zustand, ganz unverändert; im zerstreuten Licht wird es zunehmend blasser und im directen Sonnenlicht wird es nach kurzer Zeit vollkommen weifs, und zwar unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Stellt man es unter Wasser in den Sonnenschein, so fängt es augenblicklich an Wasserstoffgas zu entwickeln, was gleich einer Gährungserscheinung fortdauert, bis es ganz weifs geworden ist. Je reiner das Silicon ist, um so rascher geht die Verwandlung vor sich; sie ist dann bei einigen Grammen schon nach wenigen Stunden vollendet. War es aber bei der Bereitung nicht gehörig vor dem Licht geschützt, so dauert es nachher viel länger, bis im Sonnenschein die Theilchen durch und durch weifs geworden sind. Auf diesen weifsen Körper komme ich nachher zurück.

Das Silicon wird weder von Chlor noch rauchender Salpetersäure oder von concentrirter Schwefelsäure angegriffen, selbst nicht beim Erhitzen damit. Flufssäure erhitzt sich damit; es erhebt sich darin zugleich an die Oberfläche, wird allmälig heller, zuletzt weifs und verschwindet endlich ganz.

Sein characteristisches Verhalten ist das zu den Lösungen der Alkalien, durch die es sogleich unter Erhitzung und äufserst heftiger Wasserstoffgasentwickelung in Kieselsäure verwandelt wird. Selbst das verdünnteste Ammoniak übt diese Wirkung darauf aus. Langsamer wirken die kohlensauren Alkalien.

Das Silicon wirkt, namentlich bei Gegenwart von Alkali, auf die Salze mehrerer schwerer Metalle kräftig reducirend. In der Lösung eines Kupfer- oder Silbersalzes wird es bald schwarz, in Goldchlorid braun. Aus den Lösungen von Palladiumchlorür und von Osmiumsäure fällt es bei Zusatz von Alkali sogleich schwarze Pulver. Aus einer mit Natronhydrat alkalisch gemachten Goldchloridlösung fällt es ein violettschwarzes Pulver. Alle diese schwarzen Körper scheinen Oxydulsilicate zu sein. Aus einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge reducirt es sogleich alles Blei als graue Masse. Bei Mitwirkung von Alkali ist es wohl nur der Wasserstoff im Entstehungszustand, der hier reducirend wirkt.

Dafs die Elemente des Silicons Silicium, Wasserstoff und Sauerstoff sind, liegt auf der Hand. Zunächst lag die Vermuthung nahe, dafs es ein neues wasserhaltiges Oxyd, ein Oxydul des Siliciums sei. Allein die Resultate der Analysen zeigten bald die Unhaltbarkeit dieser Vermuthung.

Die leichte Zersetzbarkeit durch Ammoniak bot zur Bestimmung des Siliciumgehalts ein einfaches Verfahren dar. Die im dunkeln leeren Raum getrocknete Substanz wurde mit verdünntem Ammoniak in Kieselsäure verwandelt, die Masse im Wasserbade zur Trockne verdunstet, noch etwas stärker erhitzt, mit Wasser abfiltrirt, das Gemenge von Kieselsäure und freiem Silicium gewogen, erstere mit Flufssäure ausgezogen und die Menge des freien Siliciums in Rechnung gebracht. Die Bestimmung des Wasserstoffs geschah nach Art der organischen Analysen durch Glühen mit Kupferoxyd. Diese letzteren Bestimmungen hatte Dr. Beilstein die Gefälligkeit auszuführen.

Sechs Analysen mit Silicon von verschiedener Bereitung gaben folgende Zahlen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Silicium	67,13	67,78	68,48	68,27	70,75	70,64
Wasserstoff	2,48	2,55	2,39	—	—	—
Sauerstoff	30,39	29,67	29,13	—	—	—

Zu der Analyse V. diente das Silicon, welches bei der Analyse V. vom Kieselcalcium erhalten war. — Der mittlere Siliciumgehalt aus den vier ersten Bestimmungen ist 67,91, der mittlere Wasserstoffgehalt 2,47.

Mit den Zahlen der vier ersten Analysen stimmt mit Wahrscheinlichkeit nur die Formel $Si^8H^4O^6$, welche voraussetzt

Si	68,29
H	2,44
O	29,27.

Hiernach müfste die Verbindung bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 21,96 Wasser geben. Es wurden 22,32 bis 22,95 und 21,51 erhalten.

100 Grm. Silicon müfsten ferner nach dieser Formel bei der Oxydation durch Kalilauge 8,5 Gewichtstheile Wasserstoff liefern.

Diese wichtige Controle war leicht auszuführen. Bei einem Versuch gaben 0,4022 Grm. Silicon 436,6 CC. Wasserstoffgas bei $750,3^{mm}$ und 16^0 C. = 0,0351 Grm. Oder 100 Grm. gaben 8,72 Grm. Wasserstoff.

0,1806 Grm. Silicon von anderer Bereitung gaben bei $751,7^{mm}$ und $16,8^0$ C. 198 CC. Wasserstoffgas = 0,01622 Grm. Oder 100 Grm. gaben 8,9 Grm. Wasserstoff.

Ist diese Formel richtig, so würde die Bildung des Silicons aus dem Kieselcalcium dahin zu erklären sein, dafs, indem von 4 $CaSi^2$ durch Chlorwasserstoffsäure 4 CaCl und 4 freies Wasserstoffgas entstehen, die 8 Silicium im Trennungsmoment 2 At. Wasser zersetzen und sich dabei überdiefs die Elemente von 4 At. Wasser assimiliren.

Legt man dem höheren Siliciumgehalt der Analysen V. und VI. das gröfsere Stimmrecht bei, so würde demselben die Formel $Si^6H^3O^4$ oder $Si^{12}H^6O^8$ entsprechen, die voraussetzt

Si	70,5
H	2,5
O	27,0.

100 Grm. Silicon müfsten hiernach 22,6 Wasser und 9,2 Wasserstoff geben.

Ich denke, dafs eine von diesen Formeln die wahre Zusammensetzung dieses Körpers ausdrücken müsse, der jedenfalls dadurch von grofsem Interesse ist, dafs er als eine nach Art der organischen Körper zusammengesetzte Verbindung betrachtet werden kann, in welcher das Silicium die Rolle des Kohlenstoffs in den organischen Körpern spielt. Vielleicht macht sie den Typus einer ganzen Reihe ähnlicher Körper aus, und es würde dann, ähnlich wie es bei dem Kohlenstoff der Fall ist, eine besondere Chemie des Siliciums in Aussicht stehen. Ob und wie viel vom Sauerstoff und Wasserstoff darin als Wasser enthalten, ob er also ein Hydrat ist, darüber läfst sich vorläufig nichts entscheiden.

Leukon. — Mit diesem Namen will ich die weifse Substanz bezeichnen, in welche das Silicon unter dem Einflufs des Lichts und Wassers verwandelt wird (siehe S. 265). Das Leukon behält hierbei die Form der Blättchen des Silicons bei. Es ist vollkommen farblos und scheint sich auch bei Luftzutritt unverändert zu erhalten. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verglimmt mit Zurücklassung von Kieselsäure, die durch Silicium hellbraun gefärbt ist. Beim Erhitzen in einer Röhre entwickelt es Wasserstoffgas, zuweilen auch etwas Kieselwasserstoffgas, mit Zurücklassung braun gefärbter Kieselsäure. Zu den Alkalien verhält es sich wie das Silicon, es entwickelt damit unter Schäumen

Wasserstoffgas. Das Wasser, unter dem es sich gebildet hat, enthält etwas davon aufgelöst, es entwickelt mit Ammoniak schwach Wasserstoffgas und reducirt Gold aus Goldchlorid.

Zwei Portionen von verschiedener Bereitung gaben 56,05 und 55,07 pC. Silicium. Die eine gab 25,0 pC. Wasser = 2,7 pC. Wasserstoff.

Da dieser Körper in Wasser unter Wasserstoffentwickelung aus dem Silicon entsteht, so mufs seine Zusammensetzung in einer einfachen Beziehung zu der des letzteren stehen. Mit den gefundenen Zahlen stimmt, wenigstens annähernd, die Formel $Si^8H^5O^{10}$, entsprechend

Silicium	56,85
Wasserstoff	2,53
Sauerstoff	40,62.

Nach derselben müfste es 22,77 pC. Wasser geben. Bei seiner Bildung würde das Silicon aus 4 At. Wasser, 4 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff aufnehmen und 3 At. des letzteren frei werden.

Nach der Formel $Si^8H^6O^{10}$ müfste es enthalten

Si	56,56
H	3,03
O	40,41

und 27,2 pC. Wasser geben.

Vergleicht man die Eigenschaften dieses Körpers mit denen des von Buff und mir beschriebenen Siliciumoxydhydrats, welches durch Zersetzung des Siliciumchlorürs mit Wasser erhalten wird *), so erkennt man eine so grofse Aehnlichkeit, dafs man beide für identisch halten mufs. Aus den Analysen des Siliciumoxydhydrats schlossen wir, dafs es $3SiO + 2HO$ sei (oder $Si^2O^3 + 2HO$ nach Si = 21), welche Formel freilich nur 50 pC. Silicium voraussetzt.

*) Diese Annalen CIV, 101.

Indessen bekamen wir bei den meisten Analysen einen höheren Siliciumgehalt und wir hoben ausdrücklich hervor, dafs wir bei den Analysen einiger Arten dieses Oxyds selbst 52,54 und 52,75 pC. Silicium fanden. Später analysirte ich noch Oxydarten, auf dieselbe Art entstanden, welche sogar 53,59 und 53,19 pC. Silicium gaben.

Diese Abweichungen lassen sich, wie wir schon damals ausdrücklich bemerkten, daraus erklären, dafs es sehr schwer ist, ein Siliciumchlorür zu erhalten, welches frei von Chlorid, $SiCl^2$, ist, welches letztere bei der Zersetzung mit Wasser Kieselsäure bilden und dadurch natürlicherweise den Siliciumgehalt im Oxyd erniedrigen mufs.

Aus all dem glaube ich daher mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen zu können, dafs das Leukon und der früher unter dem Namen Siliciumoxydhydrat beschriebene Körper eine und dieselbe Verbindung sind, die auch bei der Bildung aus Silicon bis jetzt nicht frei von Kieselsäure erhalten werden konnte.

Wären aber auch unsere Angaben über die procentische Zusammensetzung des Siliciumoxydhydrats richtig, wäre das, was wir analysirten, wirklich eine reine Substanz, zusammengesetzt nach der Formel $3\,SiO + 2\,HO$, so wird es doch aus der gegenwärtigen Untersuchung höchst wahrscheinlich, dafs dieser Körper in der That nicht, wie diese Formel ausdrückt, zusammengesetzt, dafs er nicht das Hydrat von einem Oxyd sein kann, sondern dafs er wahrscheinlich eine dem Silicon ähnliche Verbindung ist $= Si^6H^4O^{10}$. Auf gleiche Weise würde dann die Formel für das sogenannte Chlorür, $3\,SiCl + 2\,HCl$ in $Si^6H^4Cl^{10}$ umzuändern sein, und ebenso die für das Bromür und das Jodür. Es kann noch dafür, dafs diese Verbindungen den Wasserstoff nicht als Wasserstoffsäure enthalten, die später gemachte Beobachtung ange-

führt werden, dafs Natrium, selbst bei dem Siedepunkt des Chlorürs, ohne Wirkung darauf ist.

Wenn also einerseits das Dasein und die Eigenthümlichkeit aller dieser Siliciumverbindungen wohl erwiesen ist, so bleiben doch noch diese Zweifel über ihre wahre Zusammensetzungsweise, die nur durch neue Untersuchungen zu lösen sind. Diese mufs ich, aus Mangel an Zeit, Anderen überlassen, die in der Auffindung von Mittel und Wegen, diese Körper zur Analyse im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten, vielleicht glücklicher sind, als ich es trotz aller Bemühungen gewesen bin.

Anhangsweise zu den obigen Beobachtungen will ich noch einige Thatsachen anführen, die das Dasein noch anderer, eben so merkwürdiger Siliciumverbindungen beweisen, deren wahre Zusammensetzung auszumitteln mir aber ebenfalls nicht möglich gewesen ist.

Läfst man auf das Kieselcalcium nicht concentrirte, sondern sehr verdünnte und kalt gehaltene Salzsäure wirken, so wird es nicht in gelbes Silicon, sondern in einen farblosen, aus durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Körper verwandelt. Die Wasserstoffentwickelung scheint dabei geringer zu sein als bei der Bildung des Silicons. Nachdem er abfiltrirt, gewaschen und zwischen Papier geprefst war, wurde er im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Als die Luft zugelassen und er herausgenommen wurde, entzündete er sich wenige Augenblicke darauf von selbst und verbrannte mit Flamme unter Zurücklassung von brauner Kieselsäure. Eine zweite Portion zeigte dieselbe Erscheinung und ging ebenfalls verloren, obgleich man den leeren Raum, statt mit Luft, mit Kohlensäure sich hatte füllen lassen.

Bei zwei anderen Bereitungen zeigte er diese Selbstentzündlichkeit nicht, aber er war auch dann nicht farblos, sondern gelblich, also mit Silicon gemengt. Er hatte aber die Eigenschaft, beim Erhitzen an einem Punkt sich zu entzünden und von selbst fortzuglimmen, und beim Erhitzen in einer Röhre eine reichliche Menge selbstentzündliches Kieselwasserstoffgas zu entwickeln, mit Hinterlassung von brauner Kieselsäure. In Betreff der Zusammensetzung kann man nur vermuthen, dafs er mehr Wasserstoff enthält, als das Silicon. Die Analyse einer solchen nicht selbstentzündlichen gelblichen Probe gab 54,88 pC. Silicium. Wäre er $Si^8H^8O^{10}$, so müfste er 53,8 pC. enthalten. — Das Dasein dieses Körpers erklärt, warum man bei der Bereitung des Silicons mit nicht ganz concentrirter Salzsäure ein schwefelgelbes und nicht orangegelbes Product erhält, das beim Erhitzen in einer Röhre Kieselwasserstoffgas entwickelt.

Sehr eigenthümlich ist ferner das Verhalten des Kieselcalciums zu Salzsäure bei Gegenwart von *schwefliger Säure*, welche letztere für sich weder auf das Kieselcalcium noch anf das Silicon wirkt.

Uebergiefst man gepulvertes Kieselcalcium mit einem grofsen Ueberschufs von wässeriger schwefliger Säure und mischt verhältnifsmäfsig nur wenig Salzsäure hinzu, so verwandelt es sich sehr bald, ohne Gasentwickelung, in einen röthlichbraunen, aus fast kupferfarbenen Blättchen bestehenden Körper. Die Flüssigkeit färbt sich dabei anfangs bräunlich und wird dann plötzlich milchig von abgeschiedenem Schwefel, der sich grofsentheils von der entstandenen Verbindung abgiefsen läfst. Sie wurde, nachdem ein fernerer Zusatz von Salzsäure keine Veränderung mehr bewirkte, abfiltrirt und gewaschen, wobei sie indefs ihre Farbe veränderte und Schwefelwasserstoff entwickelte. Nach dem Pressen wurde sie im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet

und der darin enthaltene freie Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Sie bildete nun ein hell bräunliches Pulver mit einem Stich ins Grünliche. Sie riecht beständig nach Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen an der Luft brennt sie wie Schiefspulver ab, beim Erhitzen in einer Röhre explodirt sie äufserst heftig unter Feuererscheinung und Verbreitung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff. Erhitzt man sie vorsichtig allmälig, so entwickelt sie Schwefelwasserstoffgas und der Rückstand explodirt dann nicht mehr. Er entwickelt aber nun in Wasser Schwefelwasserstoffgas, als ob sich Schwefelsilicium gebildet hätte, auf dessen Bildung vielleicht auch die Feuererscheinung beim plötzlichen Erhitzen beruht. Mit Ammoniak entwickelt sie sehr heftig Wasserstoffgas, indem sie sich in ein weifses Gemenge von Kieselsäure und Schwefel verwandelt.

Die Analyse mit einer offenbar veränderten unreinen Substanz gab 43,2 pC. Silicium. Wäre sie die dem vorigen entsprechende Schwefelverbindung = $Si^8H^8S^{10}$, so müfste sie 40 pC. Silicium enthalten.

Giefst man eine Auflösung von *seleniger Säure* auf Kieselcalcium und mischt wenig Salzsäure hinzu, so wird es in eine zinnoberrothe Substanz verwandelt. Sie riecht nach dem Trocknen im leeren Raum nach Selenwasserstoffgas. Mit Ammoniak entwickelt sie geruchloses Wasserstoffgas. Beim Erhitzen explodirt sie nicht, giebt aber Selenwasserstoffgas und ein Sublimat von Selen. Der Rückstand ist gelbbraun und bildet mit Ammoniak eine Lösung von Selenammonium.

Tellurige Säure in Salzsäure gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, dafs eben Trübung eintreten will, verwandelt das Kieselcalcium in einen grauschwarzen Körper. Nach dem Trocknen ist er geruchlos, in einer Röhre erhitzt explodirt er nicht, giebt aber Wasserstoffgas und ein Subli-

mat von Tellur. Der Rückstand ist glänzend schwarz und scheint Tellursilicium zu sein, denn mit Ammoniak oder Natronlauge giebt er, unter Wasserstoffentwickelung, purpurrothe Lösungen von Tellur-Alkali. — Hier eröffnet sich also noch ein weites, fruchtbares Feld der Forschung.

Untersuchungen über die Dichtigkeit der Dämpfe bei sehr hohen Temperaturen;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost* *).

Die Untersuchung der Analogien, welche die einfachen und die zusammengesetzten Körper unter einander zeigen, hat sehr grofse Fortschritte seit jener Zeit gemacht, wo Gay-Lussac's Volumgesetz ein neues System der Vergleichung aufzustellen gestattete, welchem man jeden Tag gröfsere Wichtigkeit beilegt. Dumas hat durch die Angabe fruchtbarer Methoden, die Dampfdichte experimental zu bestimmen, dazu beigetragen, dem Volumgesetz eine Allgemeinheit zu geben, deren es in der ersten Zeit seiner Entdeckung entbehrte und welche durch Mitscherlich's Untersuchungen noch erweitert wurde. Einige Substanzen indessen schienen sich der aufgestellten Regelmäfsigkeit zu entziehen, nicht wegen der durch Beobachtungen für sie gefundenen Dampfdichten, denn diese standen merkwürdigerweise zufällig in einem einfachen Verhältnifs zu den nach der Theorie sich ergebenden Zahlen, sondern wegen dieses Verhältnisses, das ein von dem zu erwartenden verschiedenes war.

*) Compt. rend. LVI, 891.

Cahours, welcher die Veränderlichkeit der Dampfdichte mit der Temperatur innerhalb gewisser Grenzen nachwies, hat zuerst die für Dampfdichte-Bestimmungen jetzt von uns befolgte Regel festgestellt, nach welcher wir diese Bestimmungen bei hinlänglich hoch über den Siedepunkten der verdampfbaren Flüssigkeiten liegenden Temperaturen vornehmen müssen, dafs die Dampfdichte eine constante sei. Der hierdurch gegebene Fortschritt war ein bedeutender, und es ordneten sich nun nach und nach fast alle Dampfdichten dem Gesetz der einfachen Verhältnisse unter, welches Gay-Lussac, Dumas und Mitscherlich für eine grofse Zahl von Substanzen festgestellt hatten.

Der Schwefel zeigte noch eine Ausnahme; um sie zu beseitigen, mufsten zuverlässige Methoden gefunden werden, mittelst deren sich Dampfdichten bei hohen Temperaturen bestimmen liefsen. Wir haben diesen Fortschritt zu verwirklichen gesucht, indem wir die Temperaturgrenze, bis zu welcher man solche Bestimmungen ausführen kann, bis zu dem Siedepunkt des Zinks hinausrückten, den wir zu 1040° festgestellt haben. Die Grundlagen dieser Methode, welche wir in den Annales de chimie et de physique, 3. série, LVIII, 257 *) veröffentlicht haben, liefsen bereits zahlreiche Anwendungen zu. Wir erinnern hier nur daran, dafs wir bei constanten und durch die Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten bestimmten Temperaturen die Gewichte gleicher Volume Joddampf und Dampf des zu untersuchenden Körpers verglichen haben. Die bis jetzt von uns angewendeten Flüssigkeiten sind das Quecksilber, der Schwefel, das Cadmium und das Zink; ihre Siedepunkte (deren Kenntnifs übrigens für unsere Bestimmungen nicht nöthig war) sind durch unsere

*) Vgl. die auszugsweisen Mittheilungen in diesen Annalen CV, 213 und CXIII, 42. *D. R.*

Vorgänger und uns festgesetzt zu 350° (Regnault) für das Quecksilber, 440° (Dumas und dann wir) für den Schwefel *), 860° für das Cadmium und 1040° für das Zink.

Aber diese Temperaturen sind für eine grofse Zahl von Substanzen noch nicht hoch genug, und die von uns angewendeten Porcellanballons **) können, ohne dafs ihre Form sich ändert, noch eine viel intensivere Hitze vertragen. Wir erhitzen dann in einer mit ganz besonderer Sorgfalt construirten Muffel, die in einem Ofen von solcher Construction steht, dafs die Temperatur in allen seinen Theilen bis nahezu auf denselben Grad gesteigert werden kann. Das von uns angewendete Brennmaterial ist sehr dicht, nämlich Gaskohle; es entwickelt eine starke Hitze und erhält sie, wegen seiner beträchtlichen Masse, fast constant. Wir werden in unserer ausführlicheren Abhandlung die Form und die Dimensionen dieser Apparate beschreiben, welche sehr leicht anzuwenden sind. — Zwei, trockene Luft enthaltende, Ballons aus Porcellan, die sammt ihren kleinen Stöpseln tarirt ***) und zur Vermeidung des Zusammenschmelzens der Glasur mit den Wandungen der Muffel mit einem Platinblech umgeben sind, werden symmetrisch in die Muffel gestellt. Der eine enthält

*) Regnault hat ganz kürzlich 447,7° für den Siedepunkt des Schwefels gefunden. Diese Zahl ändert in Nichts unsere davon unabhängigen Dichtigkeitsbestimmungen; aber im Falle, wo einige Correctionen die Kenntnifs dieser Temperatur erfordern, wie sie denn eine Function des uns noch unbekannten Ausdehnungscoëfficienten unseres Glases ist, behalten wir die von uns gefundene Zahl noch bei, nicht als die richtigere, sondern als die den Versuchsumständen entsprechende.

**) Wir sind der Gefälligkeit des Herrn Gosse in Bayeux viel Dank schuldig, welcher uns Gefäfse von vortrefflichem Porcellan geliefert hat, die mit der gröfsten Sorgfalt gearbeitet waren und die mannichfaltigsten Formen hatten.

***) Vgl. Ann. chim. phys. [3] LVIII, 273.

die zu untersuchende Substanz, der andere Jod oder auch nur trockene Luft. Diese beiden in derselben Form angefertigten Ballons haben nahezu dasselbe Volum. Haben sie die gewünschte Temperatur angenommen, so schmilzt man beide zu gleicher Zeit mittelst des Knallgasgebläses zu, unter Beachtung der schon in der angeführten Abhandlung beschriebenen Vorsichtsmafsregeln; auf diese Abhandlung verweisen wir auch bezüglich aller Einzelnheiten, welche die Wägung der Substanzen, die Messung der Gase oder der Volume und die Berechnung der Versuchsresultate betreffen.

Wir geben in dem Folgenden die von uns gefundenen Zahlen verglichen mit den theoretischen Dampfdichten. Letztere sind berechnet durch Multiplication des spec. Gewichtes des Wasserstoffgases (0,0693) mit dem Aequivalentgewicht des gerade in Betracht stehenden Körpers und Multiplication dieses Productes mit 2, 1, $^1/_2$, $^1/_4$, je nach dem das Aequivalent des Körpers 1 oder 2 oder 4 oder 8 Vol. Dampf entspricht. Für diese Vergleichungen haben wir die Aequivalentgewichte so genommen, wie sie fast in allen als klassisch betrachteten und bei dem Unterricht angewendeten Büchern angegeben sind. Man kann — und man hat diefs namentlich in neuerer Zeit oft gethan — nach Belieben das Aequivalentgewicht eines Körpers verdoppeln oder selbst vervierfachen, um für ein gewisses System von Erklärungen die Aehnlichkeiten zwischen ihm und anderen Körpern hervortreten zu lassen; diese Abänderungen der Aequivalentgewichte stützen sich auf theoretische Betrachtungen, welche sehr oft annehmlich und oft hinreichend aber niemals nothwendig sind. Wir geben defshalb unsere Versuchsresultate in der früher, und jetzt noch für den Unterricht, allgemein angenommenen Sprachweise.

1) Körper, deren Aequivalent 1 Vol. Dampf entspricht :

	Temperaturen	Spec. Gewicht beobachtet	Spec. Gewicht berechnet
Sauerstoff *)	0°	1,1056	1,1082
Schwefel	860	2,23	2,22
Schwefel	1040	2,23	2,22
Selen	1420	5,68	5,54
Tellur	1390	9,00	8,93
Tellur	1439	9,08	8,93
Phosphor	gegen 500 **)	4,35	4,29
Phosphor	1040	4,50	4,29
Arsen	gegen 564 ***)	10,6	10,38
Arsen	860	10,20	10,38

Es ist von Interesse zu bemerken, dafs die Sauerstoff-Gruppe nur solche Glieder zählt, deren Aequivalent 1 Vol. Dampf entspricht. Zwei derselben, der Schwefel und das Selen, zeigen aufserdem die sonderbare Eigenschaft, dafs innerhalb gewisser Grenzen ihre Dampfdichte, oder was dasselbe ist der Ausdehnungscoëfficient ihres Dampfes, sich sehr rasch mit der Temperatur ändert. Wir geben hier die Zahlen, die wir für diese Veränderung bei dem Selen gefunden haben und welche, wenn später vervollständigt, die Gesetzmäfsigkeit in dieser Veränderung abzuleiten gestatten werden :

Temperaturen	Dampfdichte beobachtet	Dampfdichte berechnet	Verhältnifs
860°	7,67	5,54	$^4/_3$
1040	6,37	„	$^7/_6$
1420	5,68	„	$^{102}/_{100}$

Wir haben wegen Mangels an reinem Material diese Veränderung für das Tellur, durch Versuche bei niedrigeren

*) Nach Dumas und Regnault.

**) Dumas giebt in seiner Abhandlung die Versuchstemperatur nicht an; dieselbe lag ohne Zweifel unterhalb 500°.

***) Nach Mitscherlich.

Temperaturen als die bei den oben angegebenen Bestimmungen angewendeten, nicht feststellen können. Von Interesse wird auch die Untersuchung sein, ob bei den niedrigen Temperaturen, welche man jetzt hervorbringen kann, der Ausdehnungscoëfficient des Sauerstoffs wächst, und wenn diefs der Fall ist, in welchem Verhältnifs.

2) *Körper, deren Aequivalent 2 Vol. Dampf entspricht.*

	Temperatur	Spec. Gew., beobachtet
Chlortantal	350°	9,6
Chlorniob	350	10,9

3) *Körper, deren Aequivalent 4 Vol. Dampf entspricht.*

	Temperatur	beobachtet	berechnet
Schwefelwasserstoffs. Ammoniak	99,5°	1,26	1,18
Schwefelsäurehydrat	440	1,34	1,70

Das Einfach-Schwefelammonium setzt sich aus 4 Vol. Ammoniak und 2 Vol. Schwefelwasserstoff zusammen; nach Gay-Lussac's Regel müssen sich diese 6 Vol. zu 4 verdichten, was unser Versuch bestätigt.

4) *Körper, deren Aequivalent 8 Vol. Dampf entspricht.*

		Spec. Gewicht	
	Temperatur	beobachtet	berechnet
Salzs. Ammoniak	350°	1,01	0,93
Salzs. Ammoniak	1040	1,00	0,93
Bromwasserstoffs. Ammoniak	440	1,67	1,70
Bromwasserstoffs. Ammoniak	860	1,71	1,70
Jodwasserstoffs. Ammoniak	440	2,59	2,50
Jodwasserstoffs. Ammoniak	860	2,78	2,50
Zweifach-schwefelwasserstoffs. Ammoniak	56,7	0,89	0,88
Blaus. Ammoniak	100	0,79	0,76
Salzs. Aethylamin	350	1,44	1,41
Salzs. Anilin *)	350	2,19	1,83
Chlorquecksilberammonium $ClHg, ClNH_4$	440	3,50	3,25

*) Und ohne Zweifel alle analogen Salze.

Alle Substanzen von complicirterer Zusammensetzung, deren Aequivalent 8 Vol. Dampf entspricht, setzen sich aus 4 Vol. des einen und 4 Vol. des anderen Bestandtheils zusammen (diefs gilt auch für das Phosphorsuperchlorid, wenn man Cahours' sinnreiche Hypothese *) zugiebt). Man hat in der letzteren Zeit vermuthet, dafs das Aequivalent dieser Verbindungen *in Wirklichkeit* 4 Vol. Dampf entspreche, dafs dieselben aber bei dem Bestimmen ihrer Dampfdichte in ihre Bestandtheile zerfallen und dafs darauf die *scheinbare* Condensation auf 8 Vol. beruhe. Wir haben geglaubt einige Versuche anstellen zu sollen um zu zeigen, wie wenig begründet diese Vermuthung ist, welche übrigens seit der Veröffentlichung einiger mit ihr unvereinbarer Thatsachen nicht mehr haltbar ist **).

---

*) PCl_5 bestehe aus PCl_3 und Cl_2. *D. R.*

**) Compt. rend. LVI, 733 (diese Annalen CXXVII, 115. Vgl. daselbst die Anmerkung S. 113 f. Auch Wanklyn und Robinson (Compt. rend. LVI, 1237) sprechen sich dagegen aus, dafs die Diffusion der Lösung einer Verbindung in überstehendes Wasser und die Diffusion eines Dampfs oder Dampfgemenges in ein anderes Gas vergleichbare Vorgänge seien, und Zersetzungen von Dämpfen, die sich bei Diffusion der letzteren Art zeigen, durch Vergleichung mit Zersetzungen, die bei Diffusion der ersteren Art bemerkbar werden, erklärt werden. Sie bezweifeln, ob die als Zerfallungs-Phänomene von Deville beschriebenen Zersetzungen des Wasserdampfes und der Kohlensäure unter Anwendung poröser Röhren nicht richtiger als gewöhnliche chemische Zersetzungen, durch die Mitwirkung poröser Substanzen eingeleitet, zu betrachten seien. Bezüglich des von Deville beschriebenen Versuchs, wonach Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas, in einen auf 350° erwärmten Raum geleitet, sich in demselben unter Wärmeentwickelung verbinden, vermissen W. u. R. den Nachweis, dafs die Gase wirklich vor ihrer Verbindung die Temperatur 350° angenommen hatten. — Deville (Compt. rend. LVI, 1239) betrachtet es doch als bewiesen, dafs Salmiak sich bei 350° aus Chlorwasserstoff und Ammoniak bilde und dafs er also auch bei dieser Temperatur unzersetzt bestehen könne; er hebt noch einmal

1) Das salzsaure Ammoniak zersetzt sich nicht bei einer Temperatur, bei welcher das Ammoniak schon grofsentheils zersetzt wird. Zwei Porcellanröhren, deren eine an dem einen Ende verstopft war und Salmiak enthielt während durch die andere ein Strom von Ammoniakgas geleitet wurde, und welche beide neben einander in demselben Ofen erhitzt wurden, dienten uns zur Beweisführung für die eben aufgestellte Behauptung. Während der Salmiakdampf keine Spur von Zersetzung wahrnehmen liefs, enthielten die aus der von Ammoniak durchstrichenen Röhre austretenden Gase :

Unzersetztes Ammoniak	53,2
Stickstoff und Wasserstoff	46,8
	100,0.

Bei angemessener Steigerung der Temperatur liefs die Salmiak enthaltende Röhre Gase austreten, welche bestanden aus

	beobachtet	berechnet
Chlorwasserstoff	32,0	32,2
Wasserstoff	49,4	50,1
Stickstoff	18,6	16,7
	100,0	100,0.

Zu derselben Zeit war das Ammoniak in folgendem Verhältnifs zersetzt :

Ammoniak	24,2
Wasserstoff und Stickstoff	75,8
	100,0.

---

hervor, dafs das blausaure Ammoniak, welches oberhalb 1000° bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohle sich bildet, bei 100° unzersetzt bestehen mufs, obgleich sein Aequivalent bei dieser Temperatur 8 Vol. Dampf entspricht; er theilt endlich noch mit, dafs auch die Kohlensäure, wie das Wasser, sich durch Hitze selbst ohne Mitwirkung poröser Körper zum Zerfallen bringen lasse. *D. R.*)

Die Temperatur mufste hier nahe bei 1100° sein, denn bei zwei Versuchen, die Dampfdichte des Salmiaks zu bestimmen, erhielten wir folgende Resultate :

	Temperatur	Capacität des Ballons	Im Ballon gebliebenes Gas	Im Dampf gebliebener Salmiak
A	1075°	303,0 CC.	30,0	
B	1080	309,8	36,1	25 pC.

Die in dem Ballon gebliebenen Gase hatten folgende Zusammensetzung :

	beobachtet		berechnet
	A	*B*	
Wasserstoff	49	75,2	75,0
Stickstoff	49	24,8	25,0
Sauerstoff	2	—	—
	100	100,0	100,0.

Wir haben aufserdem noch festgestellt, dafs ein Gemische von Chlorwasserstoffgas, Stickgas und Wasserstoffgas bei dem Durchleiten durch eine zum Dunkelrothglühen erhitzte Röhre, selbst wenn Ptatinschwamm in derselben erhalten ist, keinen Salmiak bildet. Man kann somit nicht annehmen, dafs der Salmiak in den Ballons sich zersetzt aber dann wieder gebildet habe.

Aehnliche Versuche, mit bromwasserstoffsaurem und jodwasserstoffsaurem Ammoniak angestellt, führen zu demselben Resultate.

2) Das blausaure Ammoniak, welches sich bei den höchsten Temperaturen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohle *bildet*, hat bei 100° eine Dampfdichte, welche einer Condensation auf 8 Vol. entspricht; wenn es sich übrigens zersetzte, so würde es nicht ein Gemische von Blausäuredampf und Ammoniakgas hervorbringen, welche beiden Körper lange vor dem blausauren Ammoniak zerstört werden *).

*) Die Blausäure wird bei Dunkelrothglühhitze zu einem Gemische von Cyan und Wasserstoffgas zersetzt, während sich in der Porcel-

3) Das salzsaure Aethylamin zersetzt sich in unseren Ballons nur in sehr geringer Menge zu Chloräthyl und Ammoniak (dieser Versuch wurde unter Theilnahme von Berthelot angestellt); diese beiden Körper vereinigen sich unter den Umständen, unter welchen wir operirten, nicht wieder.

Unsere Versuche werden ohne Zweifel dazu dienen, die Wichtigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes und seine Allgemeinheit darzuthun und zu zeigen, welchen glücklichen Einflufs die Einführung der so practischen Methoden von Dumas und des Verfahrens von Mitscherlich, welche wir möglichst nachgeahmt haben, auf die chemischen Lehren ausgeübt hat. Die Folgerungen aus den so genauen Beobachtungen von Cahours finden sich auf jeder Seite dieser Mittheilung; die von uns gefundenen Zahlen bestätigen sie durchweg. Aufserdem weisen sie für die Gay-Lussac'sche Regel bezüglich der Contraction zusammengesetzter Körper, wie diese sich nach dem Verhältnifs der sich vereinigenden Gase berechnet, gröfsere Allgemeinheit nach. Wir glauben, dafs ein wahrer Fortschritt der Wissenschaft darin bestehen wird, dieser Regel noch die wenigen Fälle, die als Ausnahmen von ihr dastehen, unterzuordnen, durch Vervielfältigung und ausdauernde Untersuchung der Thatsachen, welche mit dem Studium der Volume der chemischen Verbindungen in Beziehung stehen.

---

lanröhre, die zu dem Versuche dient, eine geringe Menge Kohle abscheidet. Nach Entfernung des Cyans aus dem Gasgemische mittelst Kali wurden in dem rückständigen Gase gefunden :

Wasserstoff	91,3	83,7
Stickstoff	8,7	16,3
	100,0	100,0.

Die Menge des Stickstoffs wächst mit dem Steigen der Temperatur bei welcher die Gase aufgesammelt wurden.

Wir haben in dieser auszugsweisen Mittheilung nur von den Entdeckungen unserer Vorgänger gesprochen, welche wie wir die Frage vom rein chemischen Gesichtspunkt aus behandelt haben. Aber unsere Versuche und die von uns daraus gezogenen Folgerungen stehen in enger Verbindung mit den schönen Versuchen und den neu in die Wissenschaft eingeführten Ansichten Regnault's, welchem man die Feststellung der meisten Constanten verdankt, die in unseren Rechnungen gebraucht werden, und die genauesten Bestimmungen darüber, wie das Volum der Gase sich mit der Temperatur und dem Druck ändert. Die Art, wie er die von ihm gefundenen Abweichungen von dem Gay-Lussac'schen und dem Mariotte'schen Gesetz erklärt hat, diente ihm auch zur Erklärung der Unregelmäfsigkeiten, welche die Dampfdichten unter den von uns in dieser Abhandlung und den vorhergehenden Abhandlungen untersuchten Umständen zeigen.

Ueber die Wirkung des Gypses auf die Vegetation des Klee's *);

von *J. v. Liebig.*

(Aus den „Naturgesetzen des Feldbaues" von J. v. Liebig, S. 353).

Unter den neueren Untersuchungen über den Einflufs des Gypses auf den Klee sind die von Dr. Pincus in

---

*) In Nr. 20 der Comptes rendus der Pariser Academie der Wissenschaften vom 20. Mai 1863 veröffentlichte Herr Dehérain eine Reihe von Versuchen über die Wirkung des Gypses auf ver-

Insterburg sowohl ihrer sorgfältigen Durchführung als der Schlüsse wegen, die sich daran knüpfen, von gröfster Bedeutung. Auf dessen Anregung wurden von Herrn Rosenfeld auf einem in der Nähe von Lenkeningken belegenen, eine gute Ernte versprechenden Kleefelde Anfangs Mai, als die Pflanzen ungefähr einen Zoll hoch waren, drei dem Augenschein nach gleich bestockte Stücke von etwa einem Morgen nebeneinander von einem sehr grofsen Kleefelde ausgewählt, das mittlere ungedüngt gelassen, die beiden anderen das eine mit *Gyps*, das andere mit *Bittersalz*, beide mit einem Centner per Morgen bestreut.

Das Kleefeld war eines der in bester Cultur stehenden und fruchtbarsten in dieser Gegend, und hatte im Sommer vorher eine reiche Roggenernte geliefert.

Zwischen dem ungegypsten und den beiden anderen Stücken, welche Gyps und Bittersalz erhalten hatten, machte sich sehr bald ein Unterschied in der Farbe und dem Stande des Klee's bemerkbar, die Pflanzen auf dem gegypsten waren dunkler grün und höher. Auffallend war der Unterschied zur Zeit der Blüthe, welche bei dem ungegypsten 4 bis 5

---

schiedene Ackererden, aus denen sich ergiebt, dafs durch das Gypsen die Löslichkeit des Kali's in der Erde vermehrt wird. Ich habe über diesen Gegenstand eine Reihe von ähnlichen Versuchen angestellt, ebenso wie über die Wirkung des Kalks auf Ackererden, die im oben erwähnten, im September vorigen Jahres erschienenen Werke abgedruckt sind, und ich kann mich nur freuen, dafs die eine der von mir aufgefundenen Thatsachen, die Verbreitung nämlich des Kali's im Boden durch den Gyps, durch die Versuche von Dehérain bestätigt worden ist; es scheint aber hierin nicht die ganze Wirkung des Gypses gesucht werden zu dürfen und um den weiteren Versuchen des Herrn Dehérain, sowie vielleicht von Anderen, die sich mit dieser Frage beschäftigen werden, eine bestimmtere Richtung zu geben, halte ich die weitere Verbreitung des Abschnittes meines Buches über die Wirkung des Gypses für nützlich. *J. L.*

Tage früher eintrat, so dafs auf dem gegypsten kaum hier und da eine Blüthe zu sehen war, als schon rings umher das ganze Feld in voller Blüthe stand; als endlich auch die gegypsten blüthen, wurde der Klee (24. Mai) gehauen.

Von jedem der drei Versuchsstücke wurde eine Quadratruthe abgemessen und der darauf stehende Klee besonders gehauen und das Gewicht des Kleeheus bestimmt.

Auf den preufs. Morgen berechnet wurde geerntet :

	Ctr. *Kleeheu* per Morgen
ohne Dünger	21,6 Ctr.
mit Gyps	30,6 Ctr.
mit Bittersalz	32,4 Ctr.

Die genauere Untersuchung des Kleeheus ergab, dafs der Mehrertrag, der auf den mit den Sulfaten gedüngten Stücken geerntet worden war, sich nicht gleichmäfsig auf alle Theile der Kleepflanze erstreckte, sondern vorzugsweise auf die Stengel, so zwar, dafs in 100 Theilen des gedüngten Klee's mehr Stengel, weniger Blätter und noch weniger Blüthen enthalten waren wie in 100 Theilen des ungedüngten.

		ungedüngt	mit *Gyps*	mit *Bittersalz* gedüngt
100 Theile Kleeheu	Blüthen	17,15	11,72	12,16
	Blätter	27,45	26,22	25,28
	Stengel	55,40	61,62	63,00

oder

	Blüthen	*Blätter*	*Stengel*
Ungedüngt	17,15	27,45	55,40
mit Gyps	11,72	25,28	63,00
mit Bittersalz	12,16	26,22	61,62

Aus diesen Verhältnissen der verschiedenen Organe der Kleepflanze ergiebt sich, dafs durch den Einflufs der schwefelsauren Salze eine sehr beträchtliche Vermehrung der Holzzellen oder wenn man will eine Streckung der Stengel auf

Kosten der Blüthen und Blätter stattgefunden hat. Das relative Verhältnifs der Blüthen, Blätter und Stengel war :

	Verhältnifs der	*Blüthen* :	*Blätter* :	*Stengel*
Kleeheu	ungedüngt	100	160	323
	mit Gyps gedüngt	100	216	507
	mit Bittersalz „	100	216	538

Nnch dem Gesetze der symmetrischen Entwickelung der Pflanzen kann man, ohne einen Fehler zu begehen, schliefsen, dafs die Wurzelentwickelung abwärts in eben dem Verhältnifs als die Stengelbildung zunahm, und da die Zunahme einer Pflanze an Masse im Verhältnifs zu der Nahrung aufnehmenden Oberfläche steht, so erklärt sich hieraus, dafs die gedüngten Stücke nicht nur eine gröfsere Masse Stengel, sondern auch, wie beim Bittersalz, mehr Blüthen und Blätter geliefert haben, als das ungedüngte Stück. Auf den Morgen berechnet waren geerntet worden :

	ohne Düngung	mit Gyps	mit Bittersalz gedüngt
Blüthen	370,5 Pfd.	358,5 Pfd.	394,0 Pfd.
Blätter	592,9 Pfd.	773,7 Pfd.	849,5 Pfd.
Stengel	1196,6 Pfd.	1927,8 Pfd.	1996,5 Pfd.
	2160 Pfd.	3060 Pfd.	3240 Pfd.

Die Quantität der Aschenbestandtheile nahm bei den meisten nahe in dem Verhältnisse wie die Mehrerträge zu, nur bei der Phosphorsäure und Schwefelsäure zeigt sich eine sehr bemerkliche Abweichung, insofern die Menge in dem mit Sulfaten gedüngten Klee relativ und absolut gröfser war.

Die Asche des lufttrockenen Kleeheus betrug :

	ungedüngt	mit Gyps	mit *Bittersalz* gedüngt
Procente	6,95	7,96	7,94
in der ganzen Ernte	150 Pfd.	243 Pfd.	257 Pfd.
worin Schwefelsäure	2 Pfd.	8 Pfd.	6 Pfd.
ferner Phosphorsäure	11,95 Pfd.	21,55 Pfd.	21,82 Pfd.

Durch die Düngung mit Sulfaten ist die Entwickelung der Blüthen und damit auch die der Frucht gehemmt worden, und es ist ersichtlich, dafs wenn auch an Stengel und Blättern durch diese Mittel ein höherer Ertrag von einer bestimmten Fläche zu erzielen wäre, diefs von der Samenerzeugung nicht gilt; denn es hätten auf einem Morgen des mit Gyps und Bittersalz gedüngten Stückes über 600 Pfund Blüthen geerntet werden müssen, wenn Blüthen, Blätter und Stengel in demselben Verhältnisse hätten stehen sollen wie beim ungedüngten Klee. Wir sehen aber trotz einer enormen Vermehrung im Gewichte der Stengel und einer nicht unbedeutenden in dem der Blätter keinen Gewinn an Blüthen und damit auch voraussichtlich nicht an Samen (Pincus). Diese in ihrer Art musterhaft durchgeführten Versuche bestätigen die allgemeine Regel, dafs wenn äufsere Ursachen der Entwickelung einzelner vor anderen Organen günstig sind und sie befördern, dafs diefs, wenn die Bodenbeschaffenheit sonst gleich bleibt, nur auf Kosten der Entwickelung dieser anderen geschehen kann, und dafs beim Klee wie bei dem Getreide mit der Zunahme des Strohertrags der des Samens abnimmt.

Da die Vertretung des Kalks durch Bittererde in den eben beschriebenen Versuchen eine Vermehrung des Kleeertrags zur Folge hätte, so kann man wohl mit einiger Sicherheit den Schlufs daran knüpfen, dafs in den Fällen, in welchen der Gyps eine günstige Wirkung auf den Klee äufsert, der Grund derselben nicht in dem Kalk des Gypses gesucht werden darf, obwohl sehr häufig auf manchen Feldern die Kleecultur erst dann gelingt, wenn dieselben reichlich mit Kalkhydrat gedüngt worden sind; man weifs zudem, dafs das Gypsen auch auf manchen Kalkfeldern günstig auf den Kleeertrag wirkt, und da man jetzt weifs, dafs die Ackererde das Vermögen besitzt, Ammoniak aus der Luft und

dem Regenwasser aufzunehmen und zu binden und zwar in eben so hohem oder noch höherem Grade als ein Kalksalz, so bleibt als Anhaltspunkt zur Erklärung der Wirkung des Gypses nur die Schwefelsäure übrig.

Die Versuche von Pincus beweisen aber, dafs die Erträge, welche durch Düngung mit den Sulfaten erhalten wurden, in keiner Beziehung stehen zu der dem Felde zugeführten und von der Pflanze nicht aufgenommenen Schwefelsäure.

Die Schwefelsäuremengen in den zur Düngung angewendeten Sulfaten betrugen der Analyse nach 30,12 Pfd. beim Bittersalz und 44,18 Pfd. beim Gyps, oder sie verhielten sich wie 6 : 8; die Schwefelsäuremengen in den beiden mit Gyps und Bittersalz erhaltenen Kleeernten verhielten sich wie 6 : 8; die Asche des gegypsten Klee's enthielt etwas über 8 Pfund, die des mit Bittersalz erhaltenen 6 Pfund. Auf dem mit Gyps gedüngten Stück fand die Kleepflanze mehr Schwefelsäure im Ganzen vor als auf dem anderen und nahm in eben dem Verhältnifs auch mehr auf; aber diese Mehraufnahme erhöhte nicht den Ernteertrag; auf dem mit Bittersalz gedüngten Stücke, welches weniger Schwefelsäure empfangen hatte, war der Ertrag an Pflanzenmasse um 8 pC. höher.

Diese Betrachtungen dürften zeigen, dafs wir über die Wirkung des Gypses noch nichts Bestimmtes wissen und es werden noch sehr viele und genaue Beobachtungen nöthig sein, ehe man eine vollständige Erklärung wird geben können.

So lange man die Ansicht hegte, dafs die Pflanzen ihre Nahrung aus einer Lösung schöpfen, konnten bei der Aufsuchung des Grundes der Wirkung eines löslichen Salzes auf

den Pflanzenwuchs natürlich nur die Bestandtheile des Salzes die Erde bei allen Vorgängen der Ernährung eine ihr eigene thätige Rolle übernimmt, und es liefs sich somit denken, dafs in dem Verhalten des Gypses zur Ackererde oder der letzteren zum Gyps, zum Theil wenigstens, ein Schlüssel zur Erklärung seiner Wirkung gefunden werden könne. Eine Reihe von Versuchen, die ich über die Veränderungen, welche Gypswasser (eine gesättigte Lösung von Gyps im Wasser) in Berührung mit verschiedenen Ackererden erleidet, anstellte, haben in der That sehr auffallende Resultate geliefert, die ich hier mittheile, ohne dafs ich es wage, bestimmte Folgerungen daran zu knüpfen.

Das Gypswasser erleidet nämlich bei Berührung mit allen von mir angewendeten Erden eine solche Zersetzung, dafs, ganz den gewöhnlichen Affinitäten entgegen, ein Theil des Kalks von der Schwefelsäure getrennt wird und an die Stelle desselben Magnesia und Kali in Lösung tritt.

Die Versuche waren in folgender Weise angestellt: es wurden jedesmal 300 Grm. einer jeden Erde mit 1 Liter reinem Wasser, sodann andere 300 Grm. derselben Erde mit 1 Liter Gypswasser gemischt, und nach 24 Stunden die abfiltrirte Flüssigkeit auf ihren Gehalt an Bittererde untersucht. — Reines destillirtes Wasser nahm aus allen Erden Schwefelsäure und Chlor, Spuren von Phosphorsäure, sowie Kalk, Bittererde und Natron, zuweilen auch von Kali auf, meistens in unbestimmbar kleinen Mengen; die Alkalien sowohl wie der Kalk und die Bittererde schienen durch Vermittelung von organischen Stoffen gelöst zu werden, da die trockenen in Betracht gezogen werden; allein wir wissen jetzt, dafs Rückstände beim Erhitzen sich schwärzten und der Glührückstand mit Säuren brauste.

Aus 300 Grammen Erde löste

	1 Lit. *destillirtes Wasser* auf Mgr. Bittererde	1 Lit. *Gypswasser* auf Mgr. Bittererde
Erde von Bogenhausen	30,2 Mgr.	70,6 Mgr.
Schleifsheimer Erde	31,6 „	87,8 „
Untergrund Bogenhausen	12,2 „	84,2 „
Erde aus dem botanischen Garten	45,4 „	168,6 „
Erde von Bogenhausen Nr. I. *)	26,6 „	101,6 „
„ „ „ Nr. II.	38,2 „	98 „
Erde vom Schornhof	8,6 „	63,4 „
Erde von einem Baumwollen-Feld (Alabama)	1,9 „	3,8 „

Diese Zahlen geben zu erkennen, dafs durch Gypsen eines Feldes die im Boden vorhandene Bittererde löslich und verbreitbar gemacht wird, und wenn der Einflufs des Gypses auf die Vegetation der Kleepflanze in der That auf einer vermehrten Zufuhr von Bittererde beruht, so ist diefs von dem Gesichtspunkte aus, dafs diese Vermehrung durch ein Kalksalz geschieht, sicherlich eine der sonderbarsten Thatsachen, die wir kennen; durch einen besonders zu diesem Zwecke angestellten Versuch wurde ermittelt, dafs bei Berührung der Ackererde mit der Lösung des schwefelsauren Kalks eine wirkliche Vertretung des Kalkes durch Bittererde statt hat, d. h. es tritt eine gewisse Menge Kalk aus der Lösung an die Erde, während die mit diesem Kalk verbundene Schwefelsäure eine äquivalente Menge Bittererde daraus aufnimmt. In einem Liter Gypswasser, welches mit 300 Grm. Erde von einem Waizenacker in Berechnung war, fanden sich folgende Mengen Schwefelsäure, Bittererde und Kalk :

---

*) Auf der durch Gypsdüngung erfahrungsgemäfs ein höherer Ertrag an Klee erzielt wird, Nr. I. noch nicht mit Gyps gedüngt, Nr. II. bereits mit Gyps gedüngt.

Das reine Gypswasser enthielt in 1 Lit.; mit *Erde* in *Berührung*

Schwefelsäure	1,170 Grm.	1,180 Grm.
Kalk	0,820 „	0,736 „
Bittererde	—	0,074 „

Durch den Einflufs des Gypses scheint übrigens neben der Bittererde noch eine gewisse Menge Kali in Lösung übergeführt zu werden.

Aus 1000 Grm. Erde von einem Waizenacker nehmen auf

	3 Liter reines Wasser	3 Liter Gypswasser
Kali	24,3 Mgr.	43,6 Grm.

Man sieht, dafs die Wirkung des Gypses sehr zusammengesetzt ist und dafs dadurch sowohl Bittererde als Kali verbreitbar in der Erde gemacht wird. Sicher ist und diefs mufs man vorläufig festhalten, dafs der Gyps eine chemische Action auf die Erde selbst ausübt, die sich in jede Tiefe erstreckt, und dafs in Folge der chemischen und mechanischen Veränderung der Erdtheile gewisse Nährstoffe aufnahmsfähig für die Kleepflanze oder zugänglich werden, die es vorher nicht waren.

In der Regel sucht man, um die Wirkung eines Düngstoffes zu erklären, den Grund in der Zusammensetzung der Pflanze aufzufinden, allein ich glaube nicht, dafs diefs immer ein richtiger Anhaltspunkt ist. Die Zusammensetzung der Samen der Gewächse, des Waizensamens z. B., ist so constant oder so wenig veränderlich, dafs es ganz unmöglich ist, aus der Analyse desselben rückwärts einen Schlufs zu machen auf den Reichthum oder den Mangel an Phosphorsäure, Stickstoff, Kali u. s. w. in dem Boden, auf welchem der Same gewachsen ist. Der Reichthum oder der Mangel an Nährstoffen in einem Felde übt einen Einflufs auf die Anzahl und Schwere der Samen, die sich bilden, aber nicht auf das relative Verhältnifs seiner Elemente aus. So fand Pincus z. B. den procentischen Gehalt an Bittererde in dem unge-

düngten Klee um etwas höher, als in dem mit Sulfaten gedüngten war, aber in der ganzen Ernte betrug die Bittererdemenge verhältnifsmäfsig viel mehr.

	Bittererdegehalt in		
	ungedüngt	mit *Gyps*	mit *Bittersalz* gedüngt
100 Kleeheu-Asche	5,87	5,47	5,27
in der ganzen Ernte	8,8 Pfd.	13,29 Pfd.	13,54 Pfd.

Abweichungen in dem Procentgehalte an Kali, Kalk, Bittererde wird man bei allen Pflanzen häufig wahrnehmen können, in welchen, wie beim Tabak, der Weinrebe und dem Klee, der Kalk durch Kali oder umgekehrt vertretbar ist, aber in diesem Falle entspricht der Zunahme an dem einen Körper von Kalk z. B. stets eine Abnahme an dem anderen, z. B. von Kali, und umgekehrt.

Wenn der Gyps die Eigenschaft besitzt, eine Verbreitung des Kali's im Boden zu bewirken, und diese dem Bittersalz abgeht, so sollte man denken, dafs der mit Gyps gedüngte Klee mehr Kali als der mit Bittersalz gedüngte enthalten müsse. Nach den Analysen von Pincus enthielt die

		Kleeheu-Asche	
		mit *Gyps*	mit *Bittersalz* gedüngt
in 100 Asche	Kali	35,37 Pfd.	32,91 Pfd.
	Kalk	19,17 „	20,66 „
in der ganzen Asche	Kali	85,9 „	84,6 „
	Kalk	46,6 „	53,2 „

Diese Zahlen zeigen, dafs in der That die Kalimenge in dem mit Kalksulfat gedüngten Klee gröfser und die Kalkmenge kleiner war als in der mit Bittersalz erzielten *höheren* Ernte.

In dem Kleeheu von dem letzteren Stück war offenbar das fehlende Kali durch Kalk und in dem mit dem Kalksalz gedüngten eine gewisse Menge Kalk durch Kali vertreten worden.

Eine Untersuchung so sorgfältig und unbefangen wie die von Pincus erscheint unter den leichtfertigen und liederlichen Untersuchungen, an denen die Landwirthschaft so überaus reich ist, wie eine grüne Oase in einer unfruchtbaren Wüste und sie ist wohl geeignet zu zeigen, wieviel an wahrer Erkenntnifs der Vorgänge im Boden in Beziehung auf die Pflanzenernährung noch zu entdecken ist. (Siehe agriculturchemische und chemische Untersuchungen und Versuche, ausgeführt bei der landwirthschaftlich-chemisch-physikalischen Versuchsstation zu Insterburg von Dr. Pincus, Gumbinnen 1861.)

Kalk. — Ich hatte leider niemals Gelegenheit einen Boden zu untersuchen, auf welchen die Kalkdüngung eine günstige Wirkung ausübt, da diese weder in der Umgegend von Giefsen noch von München im Gebrauche ist. Die Versuche, welche Kuhlmann im Jahr 1845 und 1846 auf Wiesen anstellte, scheinen zu zeigen, dafs die Nützlichkeit des Kalkes wesentlich in einer Veränderung der Bodenbeschaffenheit beruht, die ich in den anzuführenden Fällen, aus Mangel an allen genauen Angaben über den Boden, nicht näher zu erläutern weifs.

Ernte an Heu pro Hectare
1845 und 1846 :

Durch Düngung einer Wiese mit jährlich

300 Kilogrm. gelöschtem Kalk	14263 Kilogrm.,	mehr 3000 Kilogrm.,
500 „ Kreide	10706 „	weniger 556 „
ungedüngt	11263 „	

Man kann hier wohl annehmen, dafs wenn der Kalk als Nährstoff eine Wirkung auf die Entwickelung der Wiesenpflanzen gehabt hätte, der kohlensaure Kalk in keinem Fall einen niedrigeren, sondern eher einen höheren Ertrag hätte liefern müssen, als die ungedüngte Wiese; es zeigt sich aber das umgekehrte Verhältnifs; der kohlensaure Kalk, der nur

in Kohlensäure gelöst sich im Boden verbreiten konnte, wirkte schädlich, der ätzende Kalk hingegen günstig ein.

Unter den häufig erwähnten sächsischen Versuchen befinden sich zwei, welche bedeutungsvoll genug sind, um hier erwähnt zu werden. Der eine wurde von Herrn Träger in Oberbobritzsch, der andere von Herrn Träger in Friedersdorf angestellt; von letzterem fehlt ein vergleichender Versuch, durch den sich der Unterschied zwischen den Erträgen des mit Kalk gedüngten und eines gleichen ungedüngten Stückes erkennen liefse; ich stelle darum anstatt des letzteren einen anderen Versuch zur Seite, in welchem ein gleiches Stück Feld mit Knochenmehl gedüngt wurde.

Versuch zu Oberbobritzsch

Ertrag per Acker	*Kalkdüngung*		(60 Scheffel c. 110 Ctr. gebrannten Kalk)	
	ungedüngt		mit Kalk gedüngt	
	Korn	Stroh	Korn	Stroh
1851 Roggen	1453 Pfd.	3015 Pfd.	1812 Pfd.	3773 Pfd.
1853 Hafer	1528 „	1812 „	1748 „	2320 „
1852 Kartoffeln	9751 „		11021 „	
1854 Kleeheu	911 „		2902 „	

Versuch zu Friedersdorf

Ertrag per Acker	*Kalkdüngung*		(60 Scheffel c. 110 Ctr. gebrannten Kalk)	
	mit 1644 Pfd. Knochenmehl		mit Kalk gedüngt	
	Korn	Stroh	Korn	Stroh
1851 Roggen	990 Pfd.	3273 Pfd.	1012 Pfd.	3188 Pfd.
1853 Hafer	1250 „	2226 „	1352 „	2280 „
1852 Kartoffeln	8994 „		12357 „	
1854 Kleeheu	4614 „		4438 „	

Guano brachte in dem Jahr 1854 auf dem Felde zu Oberbobritzsch einen höheren Ertrag an Klee wie Kalk, hingegen auf dem Felde zu Friedersdorf einen niedrigeren,

616 Pfd. Guano nämlich nur 2737 Pfd. Kleeheu, Repsmehl 3288 Pfd. nur 3100 Pfd. Kleeheu hervor.

Versuche, in denen ich Kalkwasser mit verschiedenen Erden in Berührung brachte, haben ergeben, dafs die Ackererde ein ähnliches Absorptionsvermögen für Kalk, wie für Kali und Ammoniak besitzt. Die Erde wurde mit Kalkwasser gemischt und stehen gelassen, bis alle Reaction völlig verschwunden war, sodann eine neue Qantität Kalkwasser der Mischung zugegeben, bis eine schwache aber deutliche alkalische Reaction bleibend wurde.

Versuche über die Menge von Kalk, welche von verschiedenen Ackererden aus Kalkwasser aufgenommen wurden.

Es nahm auf 1 Liter = 1 Kubikdecimeter :

Bogenhauser Erde . . .	2,824	Grm.	Kalk	aus	2259	Grm.	Kalkwasser
Schleifsheimer Erde . .	2,397	„	„	„	1917	„	„
botanischer Garten-Erde	3,000	„	„	„	2400	„	„
Untergrund Bogenhausen	3,288	„	„	„	2630	„	„
Bogenhausen Waizenacker	2,471	„	„	„	1976	„	„
von dems. Feld nach Klee	2,471	„	„	„	1976	„	„
Torfpulver	6,301	„	„	„	5040	„	„

Die nähere Untersuchung der Veränderungen, welche die Erde durch die Aufnahme von Kalk erlitten hat, namentlich in Beziehung auf löslich gewordene Kieselsäure und Kali, ist noch nicht beendigt.

Einwirkung des Kupferoxydes auf Traubenzucker in kalischer Lösung;

von Prof. *E. Reichardt* in Jena.

Bei der sogenannten Trommer'schen Probe entsteht, wie ich in dieser Arbeit zeigen werde, eine neue Säure und Gummi, wefshalb die Säure von mir Gummisäure benannt worden ist; dieselbe ist krystallisirbar und höchst ähnlich der Citronen- oder Weinsäure.

Trommer *) wies zuerst das Verhalten des Zuckers gegen Kupferoxyd in alkalischer Lösung nach und fand, dafs *Traubenzucker*, *schwefelsaures Kupferoxyd* und *überschüssiges Kali* eine tiefblaue Flüssigkeit erzeugen, welche ohne Erwärmung Kupferoxydul abscheide, Temperaturerhöhung beschleunige jedoch die Reduction. Seine Versuche erstrecken sich auch auf Gummi, Dextrin, Rohrzucker und Milchzucker.

Barreswil **) wendete diese Entdeckung zur quantitativen Bestimmung des Zuckers an und wurde dafür von dem Conseil d'administration besonders belohnt. Er verfertigt eine Lösung von *weinsaurem Kupferoxyd* und überschüssigem Kali im bestimmtem Verhältnifs. Rohrzucker mufs erst in Traubenzucker umgewandelt werden.

H. Fehling ***) und Schwarz †) wenden zu gleichem Zwecke Flüssigkeiten von *Kupfervitriol, neutralem* (Fehling) oder *saurem* (Schwarz) *weinsaurem Kali* und *überschüssigem Kali* an (Fehling), oder *kohlensaurem Natron* und

---

*) Diese Annalen XXXIX, 360.

**) Journ. de Pharm. et de Chimie VI, 301.

***) Diese Annalen LXXII, 106.

†) Diese Annalen LXX, 54.

Kalihydrat (Schwarz). Die Methode von Fehling wurde die allgemeinste, wegen der gröfseren Haltbarkeit der Mischung. Fehling wies jedoch zugleich die atomistischen Verhältnisse nach: „10 Aeq. CuO werden von 1 Aeq. Traubenzucker zu 5 Aeq. Cu^2O reducirt", worauf sich die Stärke der Probeflüssigkeit bezieht.

Mulder *) bestätigt diese Resultate sämmtlich, insbesondere auch die äquivalenten Beziehungen; nach ihm tritt die Reduction bei Traubenzucker am Geeignetsten bei 60° C. ein, bei Rohrzucker erst zwischen 70 bis 80° C.

Spätere Untersuchungen liefern nur Bestätigungen oder beschäftigen sich mit anderen Zuckerarten; so L. Rigaud, Städeler und Krause, Bödecker und Struckmann, H. Schiff u. A.; Bödecker und Struckmann haben Mittheilungen über den chemischen Vorgang bei der gleichen Reaction des Milchzuckers gegeben.

Wenn zu frisch gefälltem Kupferoxyd ein Uebermafs von Kali oder Natron und eine hinreichende Menge von Traubenzucker gegeben werden, um eine klare, tiefblaue Lösung zu erzielen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Reduction ein; Wärme und Licht befördern den Vorgang. Ist der Ueberschufs von Alkali nicht bedeutend, so bemerkt man bald die *Neutralisation* desselben, wobei endlich auch die Reduction aufhört. Selbst dichtes, geglühtes Kupferoxyd wird auf diese Weise, wenn auch bedeutend langsamer reducirt.

Bei Erwärmung auf 30 bis 40° C. schreitet die Reduction weit rascher vor sich, sehr rasch bei 60° C. und höher, jedoch liegt dann die Gefahr nahe, dafs ein starker Ueber-

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1850, S. 614.

schufs des Alkali's den Zucker anderweitig zersetze, denselben bräune, überhaupt caramelartige Producte ergebe.

Hat man so viel Zucker zu Kupferoxyd und Kali gemischt, dafs die klare Lösung erhalten wird, so ist ein sehr bedeutendes Uebermafs von Traubenzucker vorhanden, gegenüber den atomistischen Verhältnissen; nimmt man genau 1 Aeq. Traubenzucker = $C^{12}H^{14}O^{14}$ und 10 Aeq. CuO in Form irgend eines leicht löslichen Kupfersalzes, so wird durch Zusatz von Kali selbst bis zum starken Vorwalten keine klare Lösung erzielt, wefshalb eben bei der gewöhnlichen Probeflüssigkeit noch Weinsäure zugesetzt worden ist. Uebrigens ist die Bildung einer klaren Lösung des Kupferoxydes für die Reduction ganz gleichgültig; nimmt man genau reinen Traubenzucker und die nöthigen Aeq. CuO, so reducirt sich sehr rasch sämmtliches CuO zu Cu^2O und bei nöthiger Vorsicht, Vermeidung zu hoher Wärme und zu grofsen Uebermafses von Alkali, erhält man leicht fast ungefärbte Filtrate.

Um die durch die eintretende Neutralisation des Alkali's angezeigte Säure zu gewinnen, wurde durch mehrfache Versuche das essigsaure Kupferoxyd als besonders geeignet gefunden, da die Essigsäure den späteren Scheidungen nicht hinderlich ist.

10 Grm. Traubenzucker gebrauchen 50,73 Grm. CuO, $C^4H^3O^3 + HO$, welche Verhältnisse bei ganz reinem Zucker und trockenem Salz thatsächlich als passend gefunden wurden; jedoch beeinträchtigt ein weiterer Zusatz von Zucker bis zur vollständigen Reduction des CuO zu der bekannten, intensiven Farbe des Cu^2O weder die Abscheidung der *Gummisäure*, noch des *Gummi*, erleichtert und beschleunigt aber sehr wesentlich den Vorgang. Defshalb kann man, den angegebenen Mengen annähernd folgend, die Zersetzung sehr rasch bewerkstelligen, wenn man stets auf einen geringen Ueberschufs von Alkali hält, auf die Temperatur von circa

60° C. und nun Zucker nach Belieben zufügt, bis die sehr gut sichtbare Beendigung der Reduction eingetreten; hierbei wird wiederholt geprüft, ob noch das nöthige Uebermafs von Alkali vorhanden sei, und bei eingetretener Neutralisation dasselbe wieder ergänzt. Hierauf wird sofort filtrirt.

Das möglichst wenig gefärbte Filtrat (starke anderweitige Zersetzungen geben leicht unreinere Producte) neutralisirt man mit Essigsäure und fügt selbst einen *sehr schwachen* Ueberschufs der Säure zu, worauf man die *Gummisäure* entweder durch *essigsaures Bleioxyd* als Bleisalz fällen kann, oder durch *Chlorbaryum* als Barytsalz; bei letzterer Fällung ist es geeigneter, neutrale Flüssigkeit oder schwach alkalische zu verwenden. Das Bleisalz oder Barytsalz wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zerlegt und auf bekannte Weise die Säure isolirt.

Das Filtrat vom Niederschlag des gummisauren Bleioxydes giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd neue Fällung, geeigneter wendet man jedoch essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak an. Sowohl hier bei dieser Abscheidung des Gummibleioxydes, wie des gummisauren ist ein sorgfältiges Abwaschen der Niederschläge anzurathen, um sofort möglichst reine Producte zu erhalten.

Gummisäure.

Das gummisaure Bleioxyd läfst sich durch Schwefelwasserstoff in im Wasser vertheilten Zustande leicht zersetzen, jedoch ist die so erhaltene Lösung der Gummisäure äufserst empfindlich gegen höhere Temperatur. Schon bei 60° C. beginnt die steigende dunkele Färbung und verdunstet man bei einer nicht höheren Temperatur zur Trockne, so hinterbleiben bei neuem Lösen in Wasser immer unlösliche, humusartige Stoffe, vollständig übereinstimmend mit dem bekannten Verhalten der Extracte oder der sogenannten Extractivstoffe.

Defshalb neutralisirt man besser, nach der nöthigen Entfernung des HS, mit Ammoniak und fällt nun durch Chlorbaryum.

Der so erhaltene *gummisaure Baryt* wird hierauf vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure bis zum *schwachen* Uebermafs der letzteren zerlegt und die gewonnene ziemlich concentrirte Säurelösung bei gelinder Wärme, zuletzt über Chlorcalcium eingetrocknet, wobei endlich die Säure auskrystallisirt.

Die Gummisäure krystallisirt in rhombischen Säulen und besitzt ganz den stark sauren Geschmack der *Citronen-* oder *Weinsäure.*

Sie verliert bei 100° C. kein Wasser, jedoch beginnt schon früher und hier deutlich wahrnehmbar die Entwickelung sauer reagirender Dämpfe, jedenfalls einer Brenzsäure.

0,1975 Grm. aus *Harnzucker* dargestellter Gummisäure, bei 60° C. getrocknet, bis zu welcher Temperatur man ohne Zersetzung der Säure schreiten darf, verloren bei übergehendem Luftstrom bei 100° C. 0,0055 Grm. = 2,784 pC., bei 120° noch ferner 0,0010 Grm. = 0,507 pC. Eine Entweichung von Wasser konnte hierbei nicht wahrgenommen werden, es entwickelten sich nur weifse, sauer reagirende Dämpfe.

Bei 130° C. bräunt sich die Säure; *bei 150° C. tritt Schmelzung ein* unter Aufschäumen und Kochen der Masse, es entweicht Wasser nebst den erwähnten Dämpfen in gesteigertem Mafse. Der Verlust beträgt 0,0875 Grm. = 44,304 pC. Diefs Verhalten steigert sich noch bei höherer Erwärmung, eine Entwickelung von CO^2 konnte weder hier noch bei 160°, 200°, 210° C. gefunden werden. Bei 200° C. beträgt der Verlust 0,1090 Grm. = 55,189 pC.

Der Rückstand bei 210° C. ist nach dem Erkalten in Wasser nur zum kleinen Theil löslich, die Lösung reagirt

sauer, der Rückstand bleibt auch nach längerer Einwirkung unlöslich in Wasser.

0,2550 Grm. *Gummisäure*, bei 60° C. getrocknet und aus *Harnzucker* dargestellt, gaben 0,2765 Grm. CO^2 = 0,07541 C = 29,590 pC. und 0,0885 HO = 0,009833 H = 3,852 pC.

0,1415 Grm. derselben Säure gaben 0,1525 Grm. CO^2 = 0,04159 Grm. C = 29,393 pC. und 0,0545 Grm. HO = 0,006055 H = 4,279 pC.

Daraus berechnet sich die Formel $C^6H^5O^{10}$, wie sie die später zu besprechenden Salze auch ergeben :

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	29,8	29,6	29,4
H	4,1	3,9	4,3
O	66,1	66,5	66,3
	100,0	100,0	100,0.

Die *Gummisäure* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; die Lösung reagirt stark sauer, wie überall höchst ähnlich der Weinsäure.

Eisenchlorid bewirkt weder in der Säure noch in neutralen Lösungen Fällung oder Färbung.

Die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser, jedoch scheinen verschiedene zu existiren, verschieden auch in dem Grade der Löslichkeit.

Chlorcalcium giebt in neutralen Salzen einen weifsen flockigen Niederschlag von *gummisaurem Kalk*, selbst in schwach essigsauren Lösungen; der Niederschlag ist in überschüssiger Essigsäure etwas leichter löslich als das entsprechende Barytsalz, leicht löslich in Salz- und Salpetersäure, leicht löslich im Uebermafs von Chlorcalcium.

0,0750 Grm. *gummisaurer Kalk* verloren bei längerem Trocknen bei 100° C. 0,0325 Grm. Wasser = 4,333 pC.

0,1180 Grm. *gummisaurer Kalk* hinterliefsen beim Glühen 0,0580 Grm. CaO, CO^2 = 27,526 pC. CaO.

Beide Bestimmungen entsprechen der Formel :

$$2\,CaO,\ C^6H^5O^{10} + 2\,HO + aq.$$

Berechnet: 27,545 pC. CaO; gefunden 27,526 pC. — 1 Atom Wasser entspricht nach dieser Formel 4,4 pC.; es entweichen bei 100° C. 4,33 pC.

Barytsalz. — Barytsalze fällen aus den neutralen wie schwach essigsauren Lösungen der *Gummisäure* den gummisauren Baryt weifs und flockig. Der Niederschlag ist unlöslich in verdünnter Essigsäure, schwer, aber völlig löslich in *Salz-* und Salpetersäure. Trotz der Schwerlöslichkeit zersetzt sich der *gummisaure Baryt* leicht in höherer Wärme; schon bei 100° entweicht Wasser mit schwach saurer Reaction und der Rückstand enthält dann kohlensaures Salz. Für die Analysen mufs daher lufttrockenes, über CaCl getrocknetes Material verwendet werden.

Beim Glühen entwickeln alle diese gummisauren Salze den characteristischen Geruch nach verbrennenden Kohlenhydraten, wie die wein- und citronensauren Salze desgleichen.

I. 0,0720 Grm. *gummisaurer Baryt* gaben 0,0500 Grm. BaO, CO^2 = 53,941 pC. BaO.

II. 0,0680 Grm. Barytsalz gaben 0,04725 BaO, CO^2 = 53,978 pC. Baryt.

III. 0,1630 Grm. Barytsalz, *aus Harnzucker dargestellt*, ergaben 0,1135 Grm. BaO, CO_2 = 54,086 pC. BaO.

IV. 0,2205 Grm. Barytsalz gaben 0,0670 Grm. CO_2 = 0,01827 C = 12,518 pC. (incl. der 4,231 pC. C vom BaO, CO^2) und 0,0530 HO = 0,0059 H = 2,6757 pC.

V. 0,3245 Grm. Barytsalz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,1475 Grm. CO^2 = 12,397 pC. C und 0,0605 Grm. HO = 2,072 pC. H.

VI. 0,3560 Grm. Barytsalz gaben bei gleichem Verfahren 0,1660 Grm. CO^2 = 12,717 pC. C.

VII. 0,2300 Grm. Barytsalz, *aus Harnzucker gewonnen*, gaben bei der Verbrennung mit CuO 0,0700 Grm. CO^2 = 12,5402 pC. C. (incl.) und 0,0390 Grm. HO = 1,884 pC. H.

Diefs ergiebt die Formel $2\,BaO,\ C^6H^6O^{11}$, oder gemäfs den weiteren Bestimmungen $2\,BaO,\ C^6H^5O^{10} + HO$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
BaO	54,1	53,9	54,0	54,1	—	—	—	—
C	12,7	—	—	—	12,5	12,4	12,7	12,5
H	2,1	—	—	—	2,1	2,7	—	1,9
O	31,1	—	—	—	—	—	—	—
	100,0.							

0,13325 Grm. Barytsalz verloren bei 95° C. 0,0060 Grm. = 4,503 pC. HO, 1 Aeq. Wasser würde nach obiger Formel 3,179 pC. betragen; übrigens liegen hier auch schon die Veränderungen des Barytsalzes nahe. Barytsalz bei 100° C. getrocknet gab 71,428 bis 73,958 pC. BaO.

Bleisalz. — Essigsaures Bleioxyd fällt die Gummisäure sowohl aus neutralen, wie essigsauren Lösungen, erst ein starkes Uebermafs von Essigsäure löst den Niederschlag wieder auf; leicht löslich in Salpetersäure.

I. 0,1290 Grm. über CaCl getrocknetes *gummisaures Bleioxyd* gaben 0,0900 Grm. PbO = 69,767 pC.

II. 0,2055 Grm. gaben 0,1435 Grm. PbO = 69,830 pC.

III. 0,2420 Grm. Bleisalz verloren bei 100° C. 0,0035 Grm. HO = 1,446 pC.

Diefs entspricht der Formel 3 PbO, $C^6H^5O^{10}$ + 3 HO, wovon 1 At. Wasser bei 100° C. austritt.

	Berechnet	Gefunden	
PbO	69,5	69,8	69,8

1 At. HO beträgt 1,884 pC.; es entwichen bei 100° C. 1,446 pC.

Das Bleisalz enthält demnach 3 Atome Basis, was auch bei einem noch näher zu untersuchenden Natronsalz der Fall zu sein scheint.

Silbersalz. — Silbersalze fällen die neutralen Lösungen der Gummisäure leicht; es entsteht ein momentan gelblicher, rasch durch Reduction sich schwärzender Niederschlag, welcher defshalb vor Licht geschützt möglichst rasch entfernt werden mufs; etwas Reduction ist kaum zu umgehen.

Nach dem Trocknen bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur verliert das Silbersalz bei dem Erwärmen auf 100° C. kein Wasser; *bei 135 bis 150° C. beginnt jedoch die Zersetzung unter Verpuffen,* ähnlich dem citronensauren Silberoxyde.

I. 0,0580 Grm. Silbersalz gaben 0,0360 Grm. Ag = 66,668 pC. AgO.

II. 0,1645 Grm. Silbersalz gaben 0,1020 Grm. Ag = 66,600 pC. AgO.

III. 0,1420 Grm. Silbersalz, *aus Harnzucker dargestellt,* gaben 0,09525 Grm. Ag = 67,077 pC. AgO.

IV. 0,2110 Grm. Silbersalz gaben 0,080 Grm. CO^2 = 10,340 pC. C und 0,0270 Grm. HO = 1,422 pC. H.

V. 0,2430 Grm. Silbersalz gaben 0,0925 Grm. CO^2 = 10,382 pC. C und 0,0305 Grm. HO = 1,395 pC. H.

Abgesehen von dem etwas zu hohen Silbergehalte, durch die so leicht eintretende Reduction hervorgerufen, entspricht diefs der Formel :

$$2\,AgO,\ C^6H^5O^{10}.$$

Berechnet		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
AgO	65,7	66,7	66,6	67,1	—	—
C	10,2	—	—	—	10,3	10,4
H	1,4	—	—	—	1,4	1,4
O	22,7	—	—	—	—	—
	100,0.					

Gummi.

Nach Abscheidung der Gummisäure durch essigsaures Bleioxyd wird dieses Gummi oder dieser dem Gummi höchst ähnliche Körper durch basisch-essigsaures Bleioxyd oder essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak gefällt. Es ist gut, diesen voluminösen Niederschlag sofort vielfach auszuwaschen, da sich die Salze sehr schlecht entfernen lassen.

Schwefelwasserstoff zerlegt den in Wasser suspendirten Bleiniederschlag, analog der Dextrin- oder Gummiverbindung, nur langsam und das neu isolirte Gummi enthält aufser Gummisäure stets hartnäckig noch Alkali zurück, so dafs die Elementaranalysen schliefslich mit diesen Verbindungen ausgeführt werden mufsten.

Bei dem Verjagen des HS und dem Eindunsten der Flüssigkeit färbt sich dieselbe immer dunkel, schliefslich unter Abscheidung von in Wasser unlöslichen, schwarzen kohligen Stoffen, jedenfalls von dem schon besprochenen Verhalten anhängender Gummisäure herrührend. Löst man wieder in wenig Wasser auf und fällt das Filtrat mit Alkohol, so erhält man das Gummi immer reiner, jedoch stets alkalihaltig. Berzelius giebt an, das Gummi aus seinen Lösungen durch Digestion mit fein geschlämmtem PbO zu fällen, welches Verfahren hier sehr gute Resultate ergiebt.

Das reinste, derartig gewonnene Gummi, als Spaltungsproduct des Zuckers, zieht sehr leicht Feuchtigkeit an, ist fast geschmacklos, löst sich leicht in Wasser zu einer als Klebmittel brauchbaren Flüssigkeit; die sehr schwach *saure* Reaction wird durch Baryt oder Natron leicht aufgehoben und völlige Neutralität erzielt. Beide Verbindungen verhalten sich sonst wie Dextrin.

Concentrirte Salpetersäure erzeugt bei dem Erwärmen unter Aufschäumen Oxalsäure.

Mit *essigsaurem Kupferoxyd* und *überschüssigem Alkali* entsteht eine durchsichtige blaue Flüssigkeit, welche beim Kochen einen grünlichen Niederschlag giebt, welcher selbst bei längerem Kochen unverändert bleibt.

Durch Schwefelsäure wird aus diesem Gummi wieder Zucker erzeugt, welcher die Trommer'sche Probe von Neuem gewährt.

Essigsaures Bleioxyd bewirkt in der wässerigen Lösung keine Fällung, dagegen ein Zusatz von Ammoniak oder basischessigsaures Bleioxyd.

Die Verbindungen des künstlich dargestellten Gummis mit Baryt oder Natron reagiren neutral.

Der Elementaranalyse wurden eine Natron- und eine Barytverbindung unterworfen.

I. 0,3590 Grm. *Gumminatron* gaben 0,1340 NaO, CO^2 = 21,884 pC. NaO.

II. 0,3410 Grm. *Gumminatron* gaben 0,3160 Grm. CO^2 = 29,484 pC. C (incl. 4,211 pC. an NaO gebundener) und 0,1720 Grm. HO = 5,601 pC. H.

III. 0,0565 Grm. *Gummibaryt* gaben 0,0235 Grm. BaO, CO^2 = 32,307 pC. BaO.

IV. 0,1320 Grm. *Gummibaryt* gaben 0,1145 Grm. CO^2 = 25,652 pC. C (incl. 2,533 pC. an BaO gebunden) und 0,0570 Grm. HO = 4,798 pC. H.

Berechnen wir zunächst nur die organische Substanz ohne NaO oder BaO, so entspricht diese genau der Formel $C^{12}H^{13}O^{13}$.

Berechnet		Gefunden II.	Gefunden IV.
C	38,1	37,7	37,9
H	6,9	7,2	7,1
O	55,0	—	—
	100,0.		

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs hier ein Kohlenhydrat vorhanden ist, dessen sonstige Beschaffenheit mit *Gummi* oder *Dextrin* übereinstimmt.

Ziehen wir das vorhandene Natron oder den Baryt mit in Betracht, so entsprechen die Resultate ziemlich zusammengesetzten Formeln, bei der Natronverbindung 5 NaO, 3 $C^{12}H^{13}O^{13}$, bei der Verbindung mit Baryt 7 BaO, 6 $C^{12}H^{13}O^{13}$.

	Berechnet	Gefunden
NaO	21,6	21,9
C	29,9	29,5
H	5,4	5,6
O	43,1	—
	100,0	

	Berechnet	Gefunden
BaO	32,1	32,3
C	25,9	25,7
H	4,7	4,9
O	37,3	—
	100,0.	

Payen *) untersuchte Dextrinbaryt und giebt ihm die Formel BaO, $C^{12}H^{9}O^{9}$, welche Formel 29,9 pC. BaO verlangt, Payen findet jedoch 31,8 pC. Payen's Formel ist daher unrichtig, da sie sich nur auf die Barytbestimmung stützt; sein Resultat, 31,8 pC. BaO, stimmt jedoch nahezu mit den hier erhaltenen 32,3 pC. BaO überein.

Die vorhandenen Untersuchungen über *Gummi* oder *Dextrin* sind noch zu mangelhaft, um hier eine bessere Uebereinstimmung zu erhalten. Berzelius fand bei *arabischem Gummi* die Formel $C^{12}H^{11}O^{11}$. Mulder erhielt bei verschiedenen Gummiarten $C^{12}H^{10}O^{10}$. Payen endlich erhielt mit Dextrin eine Bleioxydverbindung von der Zusammensetzung 2 PbO, $C^{12}H^{9}O^{9}$ und eine zweite, welche annähernd der Formel PbO, $C^{12}H^{9}O^{9}$ entspricht; jedoch wandte derselbe, um die zweibasische Verbindung zu erhalten, eine Trockentemperatur von 180° C. an, wobei schon Farbenveränderung eingetreten war.

Gummibleioxyd. — Um diese Bleiverbindungen genauer zu vergleichen, wurde möglichst reines Dextrin, aus Bier dargestellt, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag klebt leicht zusammen und wird bei dem Trocknen gelb gefärbt.

0,1505 Grm. lufttrockenes *Dextrinbleioxyd* gaben 0,0615 Grm. PbO = 40,865 pC.

Payen erhielt bei durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefälltem Dextrin, gleichfalls ohne höhere Temperatur getrocknet, 40,1 pC. Er giebt die Formel PbO, $C^{12}H^{9}O^{9}$, welche jedoch 42,2 pC. PbO verlangt.

---

*) Gmelin's Handbuch VII, 634.

Payen fällte nun umgekehrt ammoniakalische Bleizuckerlösung durch *Dextrin*; bei 50° C. getrocknet enthielt diese Verbindung 57,8 pC. PbO, bei 100° C. getrocknet wird diese Verbindung gelb und enthält nun 59,2 pC. PbO, entspricht überhaupt der Formel 2 PbO, $C^{12}H^{9}O^{9}$, welche 59,3 pC. PbO verlangt.

Die durch basisch-essigsaures Bleioxyd aus *künstlichem Gummi* gefällte Bleioxydverbindung färbte sich schon bei dem Trocknen in gewöhnlicher Temperatur allmälig gelb.

0,1515 Grm. *Gummibleioxyd* (aus Zucker) gaben lufttrocken 0,0920 Grm. PbO = 60,726 pC.

Soweit momentan eine Uebereinstimmung in dem Verhalten des *Stärkegummi's* und des durch Zerlegung des Zuckers erhaltenen erlangt werden kann, dürften diese Untersuchungen erweisen, und diefs gab Veranlassung, nur möglichst einfache Bezeichnungen zu wählen, die Säure *Gummisäure* und das Dextrin ähnliche Gummi *Gummi* zu nennen.

Bei dem Verbrennen der *Gummi*verbindungen zeigt sich übrigens in jeder Hinsicht vollständige Uebereinstimmung in Geruch u. s. w. mit Dextrin.

Die Natronverbindung wurde hier unmittelbar durch die Anwendung von Natronlauge zur Zuckerzersetzung erhalten, die Barytverbindungen durch Digestion mit kohlensaurem Baryt, aus welchem endlich die CO^2 ausgetrieben wird. Gewöhnliches Dextrin zeigte das gleiche Verhalten.

Resultate.

1 Aeq. Traubenzucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$ bedarf zur Zersetzung durch CuO und Alkali 10 CuO, unter Bildung von 5 Aeq. Cu^2O, wobei demnach 5 Aeq. O in Freiheit gelangen.

Die Formel der Gummisäure $C^6H^5O^{10}$ mit einem Kohlenhydrat verglichen, gebraucht genau 5 Aeq. O zur Bildung:

$$C^6H^6O^6 - H + 5\,O = C^6H^5O^{10} + HO.$$

Nach der für das *Gummi* hier erhaltenen Formel $C^{12}H^{13}O^{13}$ müssen für dasselbe, wie auch üblich, C^{12} angenommen werden, und diefs verlangt sodann die Verdoppelung der Formel des Traubenzuckers :

1	Aeq.	Traubenzucker	=	C^{24}	H^{24}	O^{24}	
20	„	CuO	=			O^{20}	Cu^{20}
				24 C	24 H	44 O	20 Cu geben

1	Aeq.	Gummi	=	C^{12}	H^{13}	O^{13}	
2	„	Gummisäure	=	C^{12}	H^{10}	O^{20}	
1	„	Wasser	=		H	O	
10	„	Cu^2O	=			O^{10}	Cu^{20}
				24 C	24 H	44 O	20 Cu.

Bei dem Gummi kann es natürlich nicht darauf ankommen, die Wasseratome zu erniedrigen, oder, wie hier geschehen, nach Natron- und Barytverbindung zu wählen.

Die nahen Beziehungen der Gummisäure, welche vielleicht auch in der Formel zu verdoppeln wäre., zu der Citronen- und Weinsäure und die leichte Zersetzung der obgleich krystallisirbaren Säure lassen vermuthen, dafs dieselbe auch in den Pflanzensäften vorkomme, wo gerade diese Umsetzungen bei dem Verdunsten in der Wärme immer eintreten.

Nach dieser Zerlegung des Zuckers in Säure und Gummi, wobei das letztere als eine Art Paarling auftritt, *müfste die Formel des Zuckers doppelt so grofs gegeben werden, als diejenige des Dextrins*, wie in obigem Schema auch ausgeführt wurde.

Die Bildung des Zuckers aus Gummi durch Gährungserreger oder Schwefelsäure dürfte als eine einfache Vereinigung von 2 Aeq. Gummi zu 1 Aeq. Zucker, vielleicht unter Ausscheidung oder Aufnahme von Wasser, anzusehen sein.

Endlich ist es vielleicht gestattet, diese Zerlegung des Zuckers hinsichtlich der Entstehung desselben in dem Lebensprocesse der Pflanzen umzudrehen, indem aus den vorhandenen Säuren durch *Abgabe von Sauerstoff* und *Vereinigung mit Gummi* der Zucker sich bilde. Jedenfalls sind diese Anschauungen der Beachtung und umfassenden Prüfung werth.

Zugleich ist durch diese Untersuchungen auch hierin die Uebereinstimmung des *Trauben-* und *Harnzuckers* erwiesen, wie in den Bemerkungen S. 301 ff. und 305 sich angegeben findet. Der Traubenzucker war durch Alkohol gereinigter Stärkezucker.

Ueber die Derivate des Heptylwasserstoffs;

von *Carl Schorlemmer.*

Berthelot hat vor einigen Jahren gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas sich Chlormethyl bildet, woraus durch doppelte Zersetzung andere Methylverbindungen dargestellt werden können *). Diese Methode läfst sich auf alle Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe anwenden und in einer früheren Mittheilung habe ich schon erwähnt, dafs ich auf diese Weise das essigsaure Heptyl und den Heptylalkohol aus dem entsprechenden Hydrür erhalten habe **). Ich habe seitdem die dabei statthabenden Vorgänge genauer studirt und noch einige andere Heptylverbindungen dargestellt.

---

*) Diese Annalen CV, 241.

**) Diese Annalen CXXV, 103.

Bestimmung der Dampfdichte :

Ballon mit Luft	40,7955
Temperatur der Luft	11°
Ballon mit Dampf	41,0960
Temperatur beim Zuschmelzen	173°
Capacität des Ballons	189,0 Cubikc.

Die Dampfdichte berechnet sich hieraus zu 3,57, die berechnete Dampfdichte des Heptylwasserstoffs ist 3,46.

Um das Hydrür in das Chlorid zu verwandeln, bediente ich mich der vortrefflichen Methode von Hugo Müller *), die darin besteht, dafs man der Substanz, in welcher man Wasserstoff durch Chlor ersetzen will, etwas Jod zusetzt. Die Substitution findet sehr viel rascher statt, als wenn man Chlor allein anwendet, und selbst bei Ausschlufs des Tageslichtes kann man einen raschen Chlorstrom einleiten, ohne dafs die entweichenden Salzsäuredämpfe freies Chlor enthalten. Die Einleitung von Chlor wurde unterbrochen, ehe alles Hydrür angegriffen war, und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen; aus dem zwischen 140 bis 160° übergehenden Theile wurde durch Fractionirung reines Chlorheptyl als farblose, bei 150° siedende Flüssigkeit erhalten. Zu den in meiner früheren Mittheilung enthaltenen physikalischen Eigenschaften dieser Substanz habe ich nichts hinzuzufügen.

Brom wirkt nur sehr langsam auf Heptylwasserstoff ein. Setzt man das Gemisch den Sonnenstrahlen aus oder erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so entwickelt sich langsam Bromwasserstoff. Zusatz von etwas Jod zu der Flüssigkeit beschleunigt die Einwirkung des Broms. Sobald die Farbe des letzteren verschwunden war, wurde der Ueberschufs an Hydrür abdestillirt, aber sobald die Temperatur

*) Journ. Chem. Soc. XV, 41.

bis 110° stieg, zersetzte sich der Rückstand unter Verkohlung und Entwickelung von Bromwasserstoff.

Um aus dem Chlorheptyl essigsaures Heptyl darzustellen, erhitzte ich es mit essigsaurem Kalium und Weingeist in zugeschmolzenen Röhren im Luftbade. Bei einer Temperatur von 120 bis 130° ist in einigen Stunden der gröfste Theil des Chlorides zersetzt, aber um die letzten Spuren von Chlor aus der Flüssigkeit zu entfernen, ist es nothwendig, das Gemisch mehrere Tage bis 200° zu erhitzen, wobei die Röhren meistens springen. Ich fand dann vortheilhafter, statt des Weingeistes concentrirte Essigsäure anzuwenden; zwölfstündiges Erhitzen auf 150 bis 160° ist hinreichend, alles Chlorheptyl zu zersetzen. In beiden Fällen erhält man als Zersetzungsproducte Chlorkalium, essigsaures Heptyl und Heptylen. Beim Vermischen des Röhreninhaltes mit Wasser scheiden sich die beiden letzteren als leichte, ölige Flüssigkeit aus, und durch fractionirte Destillation läfst sich das bei 95° siedende Heptylen C_7H_{14} leicht von dem bei 179 bis 180° siedenden essigsauren Heptyl trennen. Das essigsaure Heptyl ist eine farblose, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit und besitzt in hohem Grade den angenehmen Birnengeruch der Essigäther. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2185 Grm. Substanz gaben 0,5470 Kohlensäure und 0,2245 Wasser.

II. 0,2445 Grm. Substanz gaben 0,6105 Kohlensäure und 0,2570 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_9	108	68,35	68,28	68,09
H_{18}	18	11,39	11,41	11,67
O_2	32	20,26	—	—
	158	100,00.		

Mit concentrirter Kalilauge destillirt zersetzt es sich unter Bildung von Heptylalkohol $C_7H_{16}O$; eine farblose, ölige Flüs-

sigkeit, leichter als Wasser, die bei 164 bis 165° siedet und deren Geruch sowohl an Octylalkohol (Caprylalkohol), als an Amylalkohol erinnert. Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,2035 Grm. Substanz gaben 0,5390 Kohlensäure und 0,2625 Wasser.

II. 0,2445 Grm. Substanz gaben 0,6480 Kohlensäure und 0,3115 Wasser.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_7	84	72,4	72,23	72,28
H_{16}	16	13,8	14,33	14,15
O	16	13,8	—	—
	116	100,0.		

Das essigsaure Heptyl und der Heptylalkohol, die Bouis und Carlet aus dem Oenanthol darstellten *), haben dieselben Siedepunkte, wie die von mir erhaltenen Verbindungen; es ist jedenfalls bemerkenswerth, dafs der Siedepunkt des Heptylalkohols gegen 10° niedriger und der des essigsauren Heptyls ungefähr 10° höher ist, als die nach der Siedepunktsdifferenz von 19° berechneten Siedepunkte.

Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Heptylalkohol erhält man das Jodheptyl $C_7H_{15}J$ als farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, die gegen 190° siedet und den eigenthümlichen Geruch der Jodide dieser Reihe besitzt. Eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber fällt alles Jod augenblicklich aus, wie die erste der folgenden Analysen zeigt :

I. 0,1695 Grm. Substanz, in Weingeist gelöst und mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, gaben 0,1490 Jodsilber und 0,0125 metallisches Silber.

II. 0,3340 Grm. Substanz gaben 0,4555 Kohlensäure und 0,2025 Wasser.

*) Diese Annalen CXXIV, 352.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_7	84	37,17	—	37,19
H_{15}	15	6,64	—	6,73
J	127	56,19	56,18	—
	226.			

Concentrirte Kalilauge wirkt kaum auf Chlorheptyl ein. Erhitzt man beide zusammen in zugeschmolzenen Röhren während mehrerer Tage auf 180°, so bildet sich nur eine kleine Menge Heptylen, aber keine Spur von Heptylalkohol.

Heptylen C_7H_{14} ist eine farblose, bewegliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von ziemlich starkem, etwas lauchartigem Geruche, die bei 95° siedet.

0,2060 Grm. Substanz gaben 0,6470 Kohlensäure und 0,2585 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	85,71	85,66
H_{14}	14	14,29	14,00
	98	100,00	99,66.

Mit Brom verbindet es sich zu Bromheptylen $C_7H_{14}Br_2$, das sich bei der Destillation unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Schwärzung zersetzt, sich aber mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt und so als beinahe farblose Flüssigkeit erhalten wird, die schwerer als Wasser ist und dem Bromäthylen ähnlich riecht.

I. 0,2590 Grm. Substanz gaben 0,3665 Bromsilber und 0,0072 metallisches Silber.

II. 0,3555 Grm. Substanz gaben 0,5020 Bromsilber und 0,0105 metallisches Silber.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_7	84	32,56	—	—
H_{14}	14	5,43	—	—
Br_2	160	62,01	62,26	62,23
	258	100,00.		

Wird Heptylen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren während 12 Stunden auf 100° erhitzt, so bildet sich jodwasserstoffsaures Heptylen C_7H_{14}, HJ, eine farblose, dem Jodheptyl sehr ähnliche, sich rasch an der Luft bräunende Flüssigkeit, die bei 170° siedet.

0,3290 Grm. Substanz gaben, in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,3230 Jodsilber und 0,0075 metallisches Silber, entsprechend 55,73 pC. Jod, während die Formel C_7H_{14}, HJ 56,19 pC. Jod verlangt.

Als eine gröfsere Menge so behandelt und die filtrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt wurde, schieden sich einige Tropfen einer angenehm ätherisch riechenden Flüssigkeit aus, die zum gröfsten Theile wohl aus salpetersaurem Heptylen C_7H_{14}, NO_3H bestand, indem sie mit alkoholischer Kalilösung gelinde erwärmt einen reichlichen Niederschlag von salpetersaurem Kalium gab.

Eine concentrirte Lösung von Ammoniak in Weingeist greift Chlorheptyl nur langsam an, selbst bei mehrtägigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120°. Es bildet sich vorzüglich Chlorheptylammonium $C_7H_{18}NCl$, das in Wasser und Weingeist leicht löslich ist und daraus in kleinen Schuppen krystallisirt. Mit Kalilauge destillirt erhält man Heptylamin $C_7H_{17}N$, eine ölige Flüssigkeit, leichter als Wasser, von ammoniakalischem und aromatischem Geruche, bei 145 bis 147° siedend, ziemlich löslich in Wasser und wird daraus durch Zusatz von Aetzkali wieder abgeschieden. Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,2160 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht 0,1880 Platin, entsprechend 0,0266 Stickstoff.

II. 0,1450 Grm. Substanz gaben 0,3870 Kohlensäure und 0,2000 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_7	84	73,04	—	72,79
H_{17}	17	14,79	—	15,32
N	14	12,17	12,31	—
	115.			

Neben dem Heptylamin erhält man zugleich eine geringe Menge höher siedender Verbindungen, jedenfalls das Di- und Triamin. Platinchlorid giebt mit einer concentrirten Lösung von Chlorheptylammonium einen flockigen gelben Niederschlag, der wenig löslich in kaltem Wasser ist, sich aber leicht in kochendem Wasser, sowie in Weingeist und Aether löst und aus diesen Lösungen in kleinen Schüppchen krystallisirt.

0,3795 Grm. gaben beim Glühen 0,1165 Platin und 0,2800 Grm. gaben 0,0860 Platin, entsprechend 30,69 pC. und 30,71 pC.; die Formel $C_7H_{18}NCl$, $PtCl_2$ verlangt 30,79 pC.

Owens College, Manchester, Mai 1863.

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Erlangen;

mitgetheilt von *E. v. Gorup-Besanez.*

II. Ueber die Einwirkung des Broms auf Zimmtsäure;

von Dr. *Adolf Schmitt.*

Von den Producten, welche sich bei der Einwirkung von Brom auf Zimmtsäure bilden, sind bis jetzt noch keine bekannt. Zwar soll man nach der Angabe von Herzog (Archiv der Pharm. XX, 166) *Bromcinnamylsäure* erhalten, wenn man auf zimmtsaures Silberoxyd Brom einwirken läfst, allein nähere Data darüber fehlen noch gänzlich.

Ich habe auf verschiedene Weise Zimmtsäure mit Brom behandelt und je nach den Bedingungen verschiedene Producte erhalten.

Die in Frage kommenden Bedingungen bestehen darin, dafs man Brom entweder in dampfförmigem Zustande oder in flüssigem durch Mischen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei erhöhter in zugeschmolzenen Röhren oder bei Gegenwart von Wasser auf Zimmtsäure einwirken läfst.

Zur Einwirkung des Bromdampfes wurde folgendes, sehr einfache Verfahren in Anwendung gebracht, welches schon bei der Darstellung des Dibromtyrosin von v. Gorup-Besanez (diese Annalen CXXV, 281) eingeschlagen worden ist.

Eine gewogene Menge lufttrockener Zimmtsäure in einem Procellanschälchen wurde in einer verschliefsbaren Glasdose neben ein gleiches Schälchen gestellt, welches Brom enthielt, und so lange darin gelassen, bis kein Brom mehr absorbirt wurde. Die Masse hatte sich dabei etwas aufgebläht, ohne aber ihr Ansehen zu verändern und ohne beim Oeffnen des Gefäfses Bromwasserstoff zu entwickeln. Zur Verjagung des mechanisch anhaftenden Broms wurde zuerst im Wasserbade und dann im Luftbade bei 100° C. erwärmt, bis das Gewicht constant blieb.

Es wurden auf diese Weise bei drei Versuchen folgende Gewichtszunahmen erhalten :

	Angewandte Zimmtsäure	Grm.	Gewichtszunahme
I.	6,055 Grm. lufttrocken gaben	12,843	6,788 Grm.
II.	5,509 „ bei 100° C. getrocknet gaben	11,387	5,878 „
III.	10,102 „ „ „ „ „ „	20,910	10,808 „

Die Berechnung einer Formel unter Annahme einer Addition von 2 Aequivalenten Brom zur Zimmtsäure und die Vergleichung der daraus sich ableitenden Gewichtszunahme mit der erhaltenen ergiebt daraus :

	Angewandte Zimmtsäure	Erhaltene Gewichtszunahme	Berechnete Gewichtszunahme
I.	6,055 Grm.	6,788 Grm.	6,546 Grm.
II.	5,509 „	5,878 „	5,955 „
III.	10,102 „	10,808 „	10,928 „

Wie man sieht stimmen die gefundenen Zahlen mit den berechneten ziemlich genau überein.

Vergleicht man jetzt noch die gefundenen Gewichtszunahmen der drei Versuche unter einander durch Berechnung auf 100 Theile und auf 1 Theil, so erhält man :

	Aus 100 Gewichtstheilen erhalten :		Aus 1 Gewichtstheil erhalten :
I.	212,05 Gewichtstheile.	I.	2,120 Gewichtstheile.
II.	206,71 „	II.	2,067 „
III.	206,98 „	III.	2,069 „

Aus diesen erhaltenen Resultaten konnte man mit ziemlicher Sicherheit eine Addition des Broms zur Zimmtsäure annehmen. Es hatte sich somit auch nicht die Vermuthung bestätigt, dafs sich bei dieser Behandlungsweise die Zimmtsäure dem Tyrosin analog verhalten würde, denn dieses giebt unter den gegebenen Bedingungen Dibromtyrosin.

Eine gleiche Einwirkung findet statt, wenn man Bromdampf über Zimmtsäure leitet, welche in einem geeigneten Apparate im Wasserbade auf 100° C. erhitzt wird. Die Gewichtszunahme zeigte sich mit den obigen übereinstimmend.

Nach diesen Versuchen lag der Gedanke sehr nahe, auf noch schnellere Art dasselbe Product zu erhalten, durch Vermischen von Brom mit Zimmtsäure in äquivalenten Mengen. Merkwürdiger Weise aber stellte sich das Verhalten hierbei als ein von dem obigen verschiedenes heraus. Aus ungefähr 10 Grm. Zimmtsäure konnte man, auch nach mehrmaligem Mischen mit Brom in bedeutendem Ueberschufs, nicht mehr wie 17 Grm. erhalten, also nur eine Gewichtszunahme von 7 Grm., welche mit der obigen verglichen bedeutend geringer ist. Auch hierbei fand keine Entwickelung von Bromwasserstoff statt.

Läfst man aber Brom bei einer Temperatur von 100° C. in zugeschmolzenen Röhren auf Zimmtsäure wirken, so erfolgt beim Oeffnen heftige Explosion, indem dicke weifse

Dämpfe von Bromwasserstoff herausgeschleudert werden. Es scheint sich demnach bei dieser Einwirkungsweise ein Substitutionsproduct zu bilden.

Bei der Behandlung des durch Bromdampf erhaltenen bibromirten Productes mit Wasser tritt in der Kälte keine Veränderung ein, die ganze Masse bleibt ungelöst; erhitzt man zum Kochen, so löst sich dieselbe, zugleich aber trübt sich die Flüssigkeit, nimmt einen aromatischen Geruch an, der an Hyacinthen erinnert, und läfst bei der Destillation ein neutrales, gelbes Oel übergehen, welches diesen Geruch in ausgezeichneter Weise besitzt. In der zurückbleibenden Flüssigkeit scheiden sich nach dem Eindampfen bis zu starker Concentration weifse Krystalle aus, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen und ebenfalls bromhaltig sind. Es findet demnach durch Wasser Zersetzung und Spaltung statt.

Um diese Spaltung zu vermeiden wurde die bromirte Säure mit Alkohol behandelt. Sie löst sich schon leicht in der Kälte, beim Erwärmen aber in weit gröfserem Grade. Beim Erkalten scheidet sich bei Anwendung von möglichst wenig Alkohol aus der gelb gefärbten Lösung die ganze Masse in krystallinischem Zustande prachtvoll weifs aus. Unter dem Mikroscop betrachtet sieht man schön ausgebildete Krystalle, welche die Form von rhombischen Platten haben. Durch Befreien von der Mutterlauge und Pressen zwischen Fliefspapier erhält man die Substanz in reinem Zustande vollkommen geruchlos. Die Eigenschaften derselben sind folgende :

Ihre alkoholische Lösung reagirt stark sauer. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt sie zuerst zu einer bräunlichen Flüssigkeit, unter Verbreitung eines Geruches, welcher an den des Oeles erinnert, aber in unangenehmer Weise, indem er Husten verursacht und die Augen heftig angreift.

Gegen Wasser zeigt sie dasselbe Verhalten wie bei der directen Behandlung. In Aether ist sie leicht löslich, krystallisirt aber aus der ätherischen Lösung in weniger gut ausgebildeter Form. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; in der Wärme aber wird sie zersetzt, unter rothbrauner Färbung der Flüssigkeit und Entwickelung von Bromwasserstoff. Ihr Geschmack ist bitter und zusammenziehend. In einer unten geschlossenen Glasröhre vorsichtig erhitzt schmilzt sie unter Entwickelung von Bromdämpfen zu einer gelblich-braunen Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen entwickelt sie reichlich Bromwasserstoffdämpfe und zeigt den bekannten aromatischen Geruch; an den kälteren Theilen der Röhre schlagen sich dunkelgefärbte Tropfen nieder, die später harzartig erstarren. Von concentrirter Salpetersäure wird sie beim Erhitzen zersetzt. Ueber die Zusammensetzung gab die Elementaranalyse folgenden Aufschlufs.

(Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden durch Verbrennen mit einem Gemisch von chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali, die Brombestimmungen durch Verbrennen mit Kalk ausgeführt. Die letzte derselben geschah nach der von Kekulé angegebenen Methode durch Behandeln mit Natriumamalgam u. s. w.)

I.	0,2767	Grm.	gaben	0,3535	Kohlensäure	u.	0,069	Wasser.
II.	0,3883	„	„	0,4886	„	„	0,0927	„
III.	0,2827	„	„	0,3604	„	„	0,0716	„
IV.	0,2813	„	„	—	„	„	0,0724	„
V.	0,2596	„	„	0,3295	„	„	0,0607	„
VI.	0,3164	„	„	0,386	Bromsilber	=	0,1642	Brom.
VII.	0,3775	„	„	0,4615	„	„	0,1964	„
VIII.	0,5334	„	„	0,6472	„	„	0,2754	„

Die aus diesen Analysen abgeleiteten Procentzahlen führen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, zu der Formel $C_{18}H_8Br_2O_4$.

Berechnet			Gefunden							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_{18}	108	35,06	34,84	24,32	34,76	—	34,61	—	—	—
H_8	8	2,59	2,76	2,65	2,81	2,85	2,59	—	—	—
O_4	32	10,41	—	—	—	—	—	—	—	—
Br_2	180	51,94	—	—	—	—	—	51,91	52,02	51,63
	308	100,00.								

Wie man sieht, bestätigt auch die Analyse die Annahme eines Additionsproductes.

Von den Salzen der Säure $C_{18}H_8Br_2O_4$ wurden bis jetzt das Barytsalz und das Natronsalz dargestellt.

Barytsalz. — Man erhält dasselbe, indem man die alkoholische Lösung der Säure mit Barytwasser genau neutralisirt. Beim Verdunsten im luftleeren Raume scheidet es sich mit schöner weifser Farbe aus. Die Krystalle zeigen unter dem Mikroscope die Gestalt von vierseitigen geraden Platten. Kohlensaurer Baryt sowohl in festem Zustande wie in Wasser geschlämmt ist bei der Darstellung dieses Salzes nicht anwendbar, da dieser bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird und Erwärmen wegen der leicht eintretenden Zersetzbarkeit zu vermeiden ist. Erhitzt man das Salz für sich, so tritt ebenfalls schon bei 100° C. Zersetzung ein, unter Bräunung und Auftreten des bekannten hyacinthenähnlichen Geruches, der überhaupt bei allen vorkommenden Zersetzungen der bromirten Zimmtsäure wahrgenommen wurde. Für die quantitativen Bestimmungen wurde defshalb auch im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Aether sehr leicht. Sein Geschmack ist herbe und bitter; es reagirt neutral. Die Analyse ergab folgendes Resultat :

I. 0,2214 Grm. gaben 0,0682 schwefelsauren Baryt = 0,0401 Baryum.

II. 0,3572 Grm. gaben 0,3564 Bromsilber = 0,1517 Brom.

III. 0,2841 Grm. gaben 0,303 Kohlensäure und 0,0518 Wasser.
IV. 0,2495 „ „ 0,2648 „ „ 0,0473 „

Durch Berechnung ergiebt sich hieraus die Formel des Barytsalzes : $C_{18}H_7BaBr_2O_4$.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{18}	108	28,76	—	—	29,08	28,95
H_7	7	1,87	—	—	2,02	2,10
Br_2	160	42,61	—	42,47	—	—
Ba	68,5	18,24	18,11	—	—	—
O_4	32	8,52	—	—	—	—
	375,5	100,00.				

Natronsalz. — Dieses wird erhalten durch Neutralisation der alkoholischen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron und Verdunsten der Flüssigkeit im luftleeren Raume. Erwärmt man gelinde, so wird die Kohlensäure theilweise ausgetrieben, ohne dafs aber Zersetzung eintritt. Es ist etwas beständiger als das Barytsalz, indem es sich nämlich unzersetzt bis auf 100° C. erhitzen läfst. In Wasser ist es leicht löslich, eben so in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung trübt sich bei längerem Stehen an der Luft. Es schmeckt ätzend und bitter und erinnert dabei an den Geruch des Oeles. Mit Eisenchlorid giebt es einen gelblich-weifsen flockigen voluminösen Niederschlag; mit Bleizuckerlösung, Zinnchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul weifse Niederschläge und mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine weifsliche Trübung.

Bei dem Natronsalz habe ich mich mit einer Natronbestimmung begnügt, da sie mit dem aus der Formel $C_{18}H_7NaBr_2O_4$ berechneten Natrongehalte übereinstimmte.

0,4595 Grm. gaben 0,0992 schwefelsaures Natron = 0,0321 Natrium.

	Berechnet		Gefunden
C_{18}	108	32,72	—
H_7	7	2,12	—
Na	23	6,97	6,99
Br_2	160	48,48	—
O_4	32	9,71	—
	330	100,00.	

Was die Zersetzungen betrifft, welche die Säure $C_{18}H_8Br_2O_4$ bei der Behandlung mit Wasser erleidet, so wurde oben angeführt, dafs bei der Destillation ein bromhaltiges Oel als Destillat von neutralem Character erhalten wurde und in der zurückbleibenden Flüssigkeit ein krystallisirbarer Körper von sauren Eigenschaften. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, diese Körper von constanter Zusammensetzung zu erhalten, obwohl verschiedene Versuche zu diesem Behufe angestellt worden sind. Oefteres Umkrystallisiren zum Beispiel hilft bei letzterem nichts, indem, wie es scheint, bei jedesmaliger Auflösung eine geringe Zersetzung secundärer Art stattfindet, welche der Gewinnung eines reinen Productes hindernd in den Weg tritt. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist jedenfalls sehr veränderlicher Natur und scheint von der Dauer der Einwirkung und der Höhe der Temperatur abzuhängen. Wie man sich erinnern wird, sind beim Chlor ganz dieselben Erscheinungen beobachtet worden, und es verhält sich demnach das Brom in dieser Beziehung dem Chlor ganz analog. Obschon indessen bis jetzt die Darstellung eines ganz reinen Productes noch nicht erzielt werden konnte, so läfst sich doch aus den ausgeführten Analysen für diesen Körper eine Zusammensetzung annehmen, welche der Formel $C_{18}H_9BrO_6$ oder einer mit dieser sehr ähnlichen entspricht. Genauere Mittheilungen behalte ich mir für später vor.

Das eben Gesagte gilt auch für das Oel, welches als Destillat erhalten wurde. Es scheint dasselbe bei den Zersetzungen der bromirten Zimmtsäure überhaupt, sowohl bei denen durch Wasser, als auch bei anderen, eine grofse Rolle zu spielen und constant aufzutreten; wenigstens wurde es bis jetzt immer beobachtet. Man erhält dasselbe von Wasser befreit, indem man es mit geschmolzenem reinem Chlorcalcium längere Zeit zusammenläfst und öfters schüttelt. Für sich allein aufbewahrt trübt es sich nach längerem Stehen; bei Anwesenheit von Chlorcalcium aber behält es seine klare gelbe Farbe. Es ist specifisch schwerer wie Wasser, verhält sich gegen Pflanzenfarben vollkommen neutral und besitzt in ausgezeichneter Weise den schon öfters erwähnten hyacinthenähnlichen Geruch und denselben aber etwas brennenden Geschmack. In Wasser ist es nicht löslich, dagegen wird es von Alkohol und Aether mit Leichtigkeit aufgenommen. Auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit grüner Flamme. Es ist nicht flüchtig. Bei der Destillation färbte es sich zuerst dunkler, dann ging ein rothbraun gefärbtes Destillat über, unter Entwickelung einer reichlichen Menge von Bromwasserstoff; die Temperatur stieg dabei fortwährend, bis auf 240° C. Als Rückstand blieb eine dunkelrothe, fast schwarze Masse, die sich in Alkohol mit derselben Farbe löste. Von Natriumamalgam wird es entweder gar nicht oder wenigstens nur sehr unvollkommen zersetzt. Die Analyse des Oeles führte zu folgenden Zahlen :

I.	0,2125	Grm.	gaben	0,3957	Kohlensäure	und	0,0764	Wasser.
II.	0,1942	„	„	—	„	„	0,072	„
III.	0,3077	„	„	0,5759	„	„	0,1112	„
IV.	0,316	„	„	0,3237	Bromsilber	=	0,1377	Brom
V.	0,428	„	„	0,4357	„	„	0,1854	„

Auf Procentzahlen berechnet erhält man darnach :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
C	50,78	—	51,04	—	—	50,91
H	3,99	4,12	4,01	—	—	4,04
Br	—	—	—	43,59	43,32	43,45
						98,40.

Aus diesen Zahlen läfst sich keine Formel ableiten; man hat es, der Wahrscheinlichkeit nach zu urtheilen, analog dem chlorhaltigen Oele (v. Fehling's Handwörterbuch II. Bd., dritte Abtheilung, S. 55), mit einem bromhaltigen Kohlenwasserstoff zu thun, wie denn überhaupt das ganze Verhalten der beiden Oele sehr übereinstimmend ist.

Wie tiefgreifender Art die Einwirkung des Wassers auf die gebromte Zimmtsäure ist, kann man aus den gemachten Angaben ersehen. Er scheint mir aus diesem Grunde auch fraglich, ob man bei dieser Behandlungsweise einen reinen, constant zusammengesetzten Körper erhalten kann. Jedenfalls wird die Darstellung wegen der so leicht eintretenden Zersetzungen bedeutend erschwert.

Ein ähnliches Resultat lieferte auch das durch Mischen von Brom mit Zimmtsäure erhaltene Product. Die Gewichtszunahme bei diesem war, wie schon angegeben wurde, nicht so grofs, wie bei dem durch Bromdampf gewonnenen. Bei der Destillation mit Wasser wurde ebenfalls ein krystallisirbarer Körper und als Destillat ein Oel von denselben Eigenschaften, wie das oben beschriebene erhalten. Aber *Ein* grofser Unterschied war der, dafs nämlich mit dem Erkalten der Flüssigkeit im Destillirkolben (welcher die Hauptmenge gelöst enthielt) ohne weiteres Abdampfen eine beträchtliche Menge schön weifser Krystalle sich ausschied. Dieser Körper wurde von der Flüssigkeit getrennt und für sich untersucht.

Die Analyse ergab keinen Gehalt an Brom. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen :

0,1727 Grm. gaben 0,4624 Kohlensäure und 0,0818 Wasser.

Aus der Berechnung dieser Zahlen kommt man zu der Formel $C_{18}H_8O_4$, welche aber, wie man weifs, der Zimmtsäure angehört.

	Berechnet		Gefunden
C_{18}	108	72,97	73,02
H_8	8	5,41	5,21
O_4	32	21,62	21,77
	148	100,00	100,00.

Es wurde demnach bei dieser Behandlungsweise ein Theil der Zimmtsäure gar nicht vom Brom afficirt, denn einer Zufälligkeit glaube ich es nicht zuschreiben zu können, da bei einem zweiten und dritten Versuche dasselbe Resultat erhalten wurde. Doch kann diefs vielleicht daher rühren, dafs durch das Mischen die Masse compacter wird und sich etwas zusammenballt.

Um das Brom aus der durch die Einwirkung von Bromdampf auf Zimmtsäure erhaltenen Säure zu eliminiren und dafür zwei Aequivalente Wasserstoff zu substituiren, wurde die kürzlich von Kekulé angegebene Methode (diese Annalen, I. Supplementband, S. 129) in Anwendung gebracht. Sie war hierbei sehr gut anwendbar, denn bei einer hinreichenden Menge von Natriumamalgam war die Zersetzung bald vollendet und man hatte eine klare Lösung. Der Vorgang, welcher dabei stattfindet, läfst sich durch folgende Formelgleichung ausdrücken :

$$C_{18}H_8Br_2O_4 + 2\,Na + 2\,H = C_{18}H_{10}O_4 + 2\,NaBr.$$

Aus dieser Lösung erhält man die Säure durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction; die Flüssigkeit trübt sich dabei milchig und scheidet nach längerem Stehen eine zusammenhängende Masse von krystallinischem Gefüge aus, nebst einer geringeren Menge sehr

schöner, grofser, glänzender, vierseitiger Nadeln, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Da diese beide Substanzen ein verschiedenes Verhalten gegen Wasser zeigen, so kann man sie leicht trennen und die Säure in reinem Zustande erhalten.

Erwärmt man nämlich die ganze Masse mit Wasser, so bleibt die Säure, da sie in Wasser unlöslich oder wenigstens nur wenig löslich ist, als eine ölartige Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten erstarrt, während die nadelförmigen Krystalle sich im Wasser lösen. Durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten der weingeistigen Lösung im luftleeren Raume erhält man die Säure in reinem Zustande als lange Nadeln, welche dieselbe Form besitzen, wie die vorher angegebenen.

Wegen augenblicklichen Mangels an Material konnte ich diese Versuche nur in kleinem Mafsstabe ausführen und ich mufs mir defshalb vorbehalten, die näheren Details darüber später mitzutheilen. Bis jetzt konnten nur folgende Eigenschaften der neuen Säure constatirt werden.

Sie besitzt einen intensiv sauren Geschmack, ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol und Aether mit der gröfsten Leichtigkeit. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt sie in sehr schlecht ausgebildeter Form. Sie schmilzt schon bei sehr geringem Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten sternförmig erstarrt. Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sie sich nach dem Schmelzen unter Entwickelung eines stechenden, zum Niesen reizenden Geruches. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt verflüchtigt sie sich nach dem Schmelzen zu einem weifsen Dampfe, der sich an den kälteren Theilen der Röhre niederschlägt und nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Analyse ergab folgendes Resultat :

Von der geschmolzenen Substanz gaben :

I. 0,1719 Grm. 0,4542 Kohlensäure und 0,1055 Wasser.

II. 0,1635 Grm. 0,4329 Kohlensäure und 0,1022 Wasser.
III. 0,2003 „ 0,527 „ „ 0,1245 „

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{18}H_{10}O_4$:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{18}	108	72,00	72,06	72,21	71,76
H_{10}	10	6,66	6,82	6,94	6,90
O_4	32	21,34	—	—	—
	150	100,00.			

Diese Formel entspricht aber der Zusammensetzung der bis jetzt noch fehlenden Säure zwischen der Toluyl- und der Cuminylsäure in der Benzoylreihe, und es ist somit die gefundene Säure entweder die in Rede stehende selbst, oder eine mit dieser isomere. Es dürfte defshalb vielleicht für dieselbe der Name „*Cumoylsäure*“ vorzuschlagen sein, da der dieser Säure entsprechende Kohlenwasserstoff den Namen Cumol führt. Gehen wir von dieser Annahme aus, so können wir ferner das durch die Einwirkung von Bromdampf auf Zimmtsäure erhaltene Additionsproduct als ein Substitutionsproduct der Cumoylsäure ansehen, indem wir uns nämlich in dieser zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente Brom substituirt denken, und es müfste demnach diese Säure „*Dibromcumoylsäure*“ genannt werden.

Ueber das zweite Product, welches bei der Bildung der Cumoylsäure auftritt und als in Wasser löslich angegeben wurde, kann ich noch keine bestimmten Mittheilungen machen, besonders da es wegen des Mangels an Material nur in sehr geringer Menge erhalten wurde. Es scheint übrigens sowohl der Zusammensetzung als den Eigenschaften nach ein der Cumoylsäure sehr ähnlicher Körper zu sein. Es ist wie diese eine Säure, leicht schmelzbar, und zeigt auf Platinblech erhitzt dasselbe Verhalten. Ich konnte denselben aber noch

nicht von constanter Zusammensetzung erhalten; bei besser stimmendem Wasserstoff variirte der Kohlenstoffgehalt noch zwischen 73 und 74,6 pC.

Ueber diesen Körper sowie über die näheren Eigenschaften der Cumoylsäure und die anderen Einwirkungen des Broms auf die Zimmtsäure hoffe ich in Kurzem genauere Mittheilungen machen zu können.

Schliefslich möge es mir noch erlaubt sein, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. von Gorup-Besanez, für die Leitung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ueber die Einwirkung des Zinks auf Brenztraubensäure;

von *Heinrich Debus.*

(Gelesen vor der chemischen Gesellschaft zu London.)

Der Zusammensetzung nach ist die Brenztraubensäure homolog mit der Glyoxylsäure, und obgleich sie nach Finckh's Versuchen durch Barythydrat nicht genau in derselben Weise zersetzt wird wie die letztere, so läfst sich doch eine gewisse Aehnlichkeit beider Säuren in dieser Richtung nicht verkennen. Es war daher von Interesse, die Eigenschaften der Brenztraubensäure mit denen der Glyoxylsäure genauer zu vergleichen, um eine klare Vorstellung über ihr verwandtschaftliches Verhältnifs zu gewinnen.

Wie ich früher gezeigt habe löst die Glyoxylsäure Zink ohne Wasserstoffentwickelung und verwandelt sich in Glycol-

säure *). Brenztraubensäure, wenn sie sich wie die Glyoxylsäure verhält, sollte Milchsäure bilden.

$$2\,(C_8H_4O_6) \;+\; Zn_2 \;=\; \underbrace{C_8H_3ZnO_6}_{\text{Brenztraubens. Zinkoxyd}} \;+\; \underbrace{C_6H_5ZnO_6}_{\text{Milchs. Zinkoxyd}}$$

Die Brenztraubensäure löst in der That Zink auf und erzeugt milchsaures Zinkoxyd oder ein damit gleich zusammengesetztes Salz. Schon vor beinahe sechs Monaten hatte ich diese Thatsache festgestellt, und beabsichtigte die gewonnenen Resultate mit anderen Arbeiten über die Brenztraubensäure zu publiciren. Da ich aber aus einer in diesen Annalen enthaltenen Mittheilung **) entnehme, dafs sich Herr Wislicenus mit der Benztraubensäure beschäftigt, so sehe ich mich veranlafst, meine bis jetzt gemachten Erfahrungen zu veröffentlichen.

Die saure, durch trockene Destillation der Weinsäure gewonnene Flüssigkeit wurde rectificirt, und die bis zu 130°, von 130 bis zu 160° und von 160 zu 170° übergehenden Theile getrennt aufgefangen. Von jeder dieser Portionen kann man nach dem folgenden Verfahren Milchsäure gewinnen.

Der zwischen 130 und 160° übergegangene, aus Essigsäure und Benztraubensäure bestehende Antheil wurde mit seinem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser gemischt und blanke Zinkstücke in die Mischung gelegt. Alsbald erwärmte sich die Flüssigkeit, das Metall wurde stark angegriffen, aber es entwickelte sich viel weniger Wasserstoff als man diesen Anzeichen nach erwarten sollte. Als nach einigen Stunden die Einwirkung aufgehört zu haben schien, wurde der Kolben, in welchem die Substanzen enthalten waren, auf das Wasserbad gestellt und bis zur Beendigung der Reaction zu 100°

*) Diese Annalen CXXVI, 145.

**) Diese Annalen CXXVI, 225.

erhitzt. Sobald die saure Reaction beinahe verschwunden war und die Gasentwickelung aufgehört hatte, welches nach ungefähr 12stündigem Erhitzen der Fall war, liefs man die Mischung erkalten und ein bis zwei Tage ruhig stehen. Die jetzt aufser dem Zink eine weifse gallertartige Masse enthaltende Auflösung wurde filtrirt und das Zink aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Um die beigemischte Essigsäure zu entfernen, liefs man die klare, von dem Schwefelzink befreite Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunsten, löste dann die Säure in wenig Wasser und sättigte dieselbe mit reinem kohlensaurem Kalk. Die Auflösung enthielt zwei Kalksalze, die sich durch kochenden Alkohol trennen liefsen. Zu diesem Zwecke vermischte man die Auflösung, sobald die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte, mit ihrem dreifachen Volum Alkohol und kochte den entstandenen Niederschlag noch zwei- bis dreimal mit Alkohol aus. Dieser in Alkohol unlösliche Theil löste sich leicht in kochendem Wasser; aus dieser Auflösung konnten aber nur in einem Falle Krystalle erhalten werden, während in anderen Darstellungen alle Krystallisationsversuche ohne Erfolg blieben.

Um das in den alkoholischen Auszügen enthaltene Kalksalz zu gewinnen, wurde der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit an der Luft stehen gelassen. Es setzten sich harte, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehende Warzen ab, die sich von geringen Mengen einer braunen färbenden Materie leicht durch Umkrystallisiren befreien liefsen.

0,923 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren im Luftbade bei 118° 0,269 Grm. Wasser.

0,186 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,084 Grm. kohlensauren Kalk.

0,2625 Grm. des wasserfreien Salzes, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,1055 Grm. Wasser *).

Nach diesen Daten berechnen sich für 100 Theile des lufttrockenen Salzes 29,1 pC. Wasser; die Formel $C_3H_5CaO_3 + 2^1/_2 H_2O$ verlangt 29,22 pC. Wasser.

Für 100 Theile des bei 118° getrockneten Salzes ergiebt Versuch und Theorie :

	Versuch	Theorie
Kohlenstoff	—	33,0
Wasserstoff	4,46	4,58
Calcium	18,06	18,34
Sauerstoff	—	—

Die analysirte Substanz stimmt in Krystallform und Zusammensetzung mit dem milchsauren Kalk überein; ob aber die darin enthaltene Säure mit der durch Gährung gewonnenen Milchsäure identisch oder isomer ist, wage ich im gegenwärtigen Augenblick nicht zu entscheiden.

Die verdünnte Auflösung des von Brenztraubensäure dargestellten milchsauren Kalks wird nicht durch Kalkwasser, essigsaures Zinkoxyd, Kupferchlorid, salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Bleioxyd und Quecksilberchlorid gefällt. Das trockne Salz verhält sich auf dem Platinblech, wie ein vergleichender Versuch lehrte, genau wie der gewöhnliche milchsaure Kalk, scheint aber nicht in demselben Grade als der letztere in Wasser löslich zu sein.

In eine in der Wärme gesättigte Lösung des aus Brenztraubensäure dargestellten milchsauren Kalks wurde nach dem Erkalten noch etwas festes Salz eingelegt und dieselbe dann in einem wohlverschlossenen Gefäfs unter öfterem Umschütteln 5 bis 6 Tage stehen gelassen. 2,176 Grm. der auf diesem Wege erhaltenen Auflösung gaben nach dem Verdampfen des Wassers bei 100° 0,097 Grm. wasserfreies Salz.

*) Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

Demnach verlangt ein Theil des krystallisirten Salzes 14,8 Theile Wasser bei 21° zur Auflösung. Die Lehrbücher dagegen geben an, dafs der von der durch Gährung erhaltenen Milchsäure bereitete milchsaure Kalk 9,5 Theile kaltes Wasser zur Auflösung bedarf. Weitere genaue Versuche sind daher nöthig, um zu entscheiden, ob die von der Brenztraubensäure mittelst Zink erhaltene Milchsäure mit einer der bekannten Milchsäuren identisch, oder mit ihnen nur isomer ist.

Die Einwirkung des Zinks auf die mit Essigsäure gemischte Brenztraubensäure kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden :

$$\underbrace{2\,(C_2H_4O_2)}_{\text{Essigsäure}} + Zn_2 + \underbrace{C_3H_4O_3}_{\text{Brenztraubensäure}} = 2\,(C_2H_3ZnO_2) + \underbrace{C_3H_6O_3}_{\text{Milchsäure}}$$

und

$$\underbrace{C_3H_6O_3}_{\text{Milchsäure}} + Zn = \underbrace{C_3H_5ZnO_3}_{\text{Milchs. Zinkoxyd.}} + H$$

Es giebt zwei andere Säuren, die mit der Brenztraubensäure auf das Engste verwandt sind, die Malon- und Tartronsäure. Beide lassen sich auf dieselbe Quelle zurückführen; die Malonsäure entsteht durch Oxydation der Aepfelsäure, die Tartronsäure durch Oxydation der Weinsäure, beide nach derselben Gleichung.

$$\underbrace{C_4H_6O_5}_{\text{Aepfelsäure}} - CH_2O = \underbrace{C_3H_4O_4}_{\text{Malonsäure}}$$

$$\underbrace{C_4H_6O_6}_{\text{Weinsäure}} - CH_2O = \underbrace{C_3H_4O_5}_{\text{Tartronsäure.}}$$

Ferner hat man :

$$\underbrace{C_4H_6O_6}_{\text{Weinsäure}} - CH_2O_3 = \underbrace{C_3H_4O_3}_{\text{Brenztraubensäure.}}$$

Da sich Glyoxylsäure und Brenztraubensäure zu Wasserstoff im Statu nascendi in gleicher Weise verhalten, die eine in Glycolsäure und die andere in Milchsäure übergeht, so darf man beide vorläufig als homolog betrachten. Die Malonsäure würde sich dann zur Brenztraubensäure wie die Oxalsäure zur Glyoxylsäure verhalten, während das der Tartronsäure entsprechende Glied in der Aethylreihe fehlt, und wahrscheinlich nicht existiren kann.

Die zu diesen Experimenten benutzte Brenztraubensäure verdanke ich der Güte meines Freundes, Dr. E. Atkinson.

Theorie der Bildung des Anilinroths;

von *Hugo Schiff* *).

Einer Reihe von Untersuchungen über metallhaltige Ammoniumderivate, welche im chemischen Laboratorium der medicinischen Facultät zu Bern ausgeführt wurden, schlofs sich eine Untersuchungsreihe über metallhaltige Anilinderivate an. Das Studium der Zersetzungen dieser Verbindungen führte auf die Theorie der Bildungsweise des Anilinroths. Einige Hauptresultate der letzteren Untersuchungen fassen wir in folgenden Sätzen zusammen :

1) Als „*Metallanile*“ bezeichnen wir eine den „Metallaminen“ analoge Reihe von Verbindungen. Ebenso wie letz-

*) Wir vervollständigen hier die in der vorläufigen Notiz, Bd. CXXV, S. 360 dieser Annalen gemachten Mittheilungen. Bezüglich der ausführlicheren Darlegung der einzelnen Untersuchungsreihen verweisen wir auf unsere „Untersuchungen zur Theorie der Bildung des Anilinroths“, Berlin bei Julius Springer.

tere durch directe Vereinigung von Metallsalzen mit Ammoniak entstehen, bilden sich erstere durch Vereinigung jener Salze mit Anilin.

2) Analog den Mono-, Di- und Tri-Metallaminen unterscheiden wir auch :

$$N\begin{cases}M' \\ C_6H_5 \\ H\end{cases} \qquad N_2\begin{cases}M'' \\ 2\ C_6H_5 \\ H_2\end{cases} \qquad N_3\begin{cases}M''' \\ 3\ C_6H_5 \\ H_3\end{cases}$$

Mono- Di- und Tri-Metallanile

und zwar ist in den von uns bis jetzt dargestellten Verbindungen der

Monanile :	M′	= Zn Cd Sn Hg Cu
Dianile :	M″	= Sn
Trianile :	M‴	= Sb Bi As.

3) Die Metallanilverbindungen sind fast sämmtlich gut krystallisirt und an der Luft unveränderlich. Sie sind theils löslich, theils lassen sie sich *ohne Zersetzung schmelzen und sublimiren oder destilliren.* Alle sind in reinem Zustande farblos.

4) *In allen Fällen, in welchen Anilinroth durch Einwirkung von Metallsalzen auf Anilin erzeugt wird, bildet sich zuerst ein Metallanilderivat, und erst dieses liefert, bei höherer Temperatur zersetzt, das Anilinroth.*

5) Hierbei verlangen zwei Aeq. Anilin entweder *zwei* Aeq. Chlor, Brom u. s. w., oder *ein* Molekül Säureanhydrid + *ein Mol. Sauerstoff* (O = 16). In letzterem Falle bleibt die Säure unverändert und der Sauerstoff wird durch theilweise oder völlige *Reduction des Metalls* geliefert.

6) Die Umsetzung erfolgt nach der allgemeinen Bildungsgleichung : 20 Aeq. Monanilverbindung (oder 10 Aeq. Dianilsalz) liefern :

3	Aeq.	Rosanilinsalz	$C_{60}\ H_{60}\ N_9\ X_3$
6	„	Anilinsalz	$C_{36}\ H_{48}\ N_6\ X_6$
4	„	Anilin	$C_{24}\ H_{28}\ N_4$
1	„	Ammoniaksalz	$H_4\ N\ X$
10	„	Metalloxydulsalz	$X_{10}M'_{20}$
20	Aeq.	Metallanilsalz	$= C_{120}H_{140}N_{20}X_{20}M'_{20}$,

wobei aber noch secundäre Reactionen auftreten ($C = 12$; X = Säurebestandtheil). Vorstehende Gleichungen wurden in einigen Fällen durch quantitative Bestimmungen controlirt.

7) Eine werthvolle Controle erhält unsere Theorie in der scheinbar einer anderen Reihe von Reactionen angehörenden Einwirkung von Arsensäure. Bei der Fuchsinbildung mittelst dieser Säure wird nach Bolley's neuesten Resultaten ungefähr ein Drittel zu arseniger Säure reducirt. Aber nach Satz 5 verlangen 2 Aeq. Anilin zur Umwandlung $As_2O_5 + O$; das Aeq. Sauerstoff wird durch Reduction eines weiteren halben Mol. Arsensäure gewonnen, d. h. von 3 Mol. Arsensäure mufs *eines* in arsenige Säure umgewandelt werden.

8) Die Arsensäure wirkt auf das Anilin nach der von der neueren Chemie fast allgemein anerkannten Formel $\left.\begin{matrix}\alpha AsO\\ \beta AsO\end{matrix}\right\}O_3$ d. h. als arsensaures Arsenyl. Diese Anschauungsweise dient zur Controle des zweiten Theiles von Satz 5. — Da das Säureradical αAsO unverändert bleiben soll, so müssen wir, falls wir βAsO durch ein nicht reducirbares Radical ersetzen, eine Verbindung erhalten, welche aus Anilin keinen Farbstoff erzeugt. In der That bildet Kalium- oder Natrium-Arseniat keinen Farbstoff, dagegen bildet ihn Quecksilber-Arseniat sehr leicht; aber Quecksilberoxyd ist leicht reducirbar, Kali und Natron nicht.

9) Das bei Einwirkung von Quecksilbernitrat auf Anilin entstehende „*Azaléin*" mufs nach Satz 6 *Rosanilinnitrat* sein, und nicht, wie man bisher angenommen hat, ein direct oxy-

dirtes oder ein nitrirtes Anilin. Wir haben diefs bei dem vergleichenden Studium der aus Mercuranilnitrat, aus Rosanilinhydrat durch Salpetersäure und aus salzsaurem Rosanilin durch Silbernitrat dargestellten Präparate bestätigt gefunden.

10) Das Rosanilinnitrat krystallisirt in kleinen Mengen nur undeutlich, ist ziemlich hygroscopisch, aber doch nur sehr wenig in Wasser löslich. Die weingeistige Lösung besitzt eine in's Violette ziehende rothe Farbe (kirschroth). Die Nüance ist diesem Präparate *eigenthümlich* und rührt nicht von einer Verunreinigung her. Von Verunreinigungen abgesehen, scheint Schneider ein nur wenig verändertes Salz analysirt zu haben.

11) Eine Veränderung tritt nämlich bei schärferem Trocknen ein, indem Säure entweicht und ein noch in Weingeist vollständig lösliches Gemenge von Rosanilinhydrat und Nitrat zurückbleibt. Bolley und Schulz scheinen ein derart verändertes Azaléin analysirt zu haben. Ziehen wir von ihren Zahlen allen Sauerstoff als Azaléin ab und fügen diesem Abzug noch das Molekül Wasser des Rosanilinhydrats bei :

	C	H	N	O
	72,6	5,5	14,2	7,74
ab :	29,0	2,7	6,8	7,74
so bleibt :	43,6	2,8	7,4	
in Procenten :	81,0	5,2	13,8	
in 100 Th. Rosanilin :	80,0	6,2	13,8	

12) Eine Veränderung kann ferner auch durch die *Ausfällung mittelst Salzlösungen* bewirkt werden *). Nach unseren Versuchen findet eine solche Veränderung in der

*) Wie ich jetzt erfahre, ist diefs bereits früher von Bolley erkannt und veröffentlicht worden. Unsere Versuche geben also die Verhältnisse nur bestimmter an.

Kälte kaum statt. Bei 50 bis 60° wird sie bereits sehr merklich und beim Kochen kann sich dieselbe auf einen ziemlich bedeutenden Antheil des Materials erstrecken. Salzsaures Rosanilin wird durch Kochen mit Salpeterlösung leichter in Azaléin übergeführt, als umgekehrt Azaléin durch Chloralkalien in Chlorür. Eine vollständige Umwandlung konnte ich nicht bewirken.

13) Ein durch Salpeter gefälltes Fuchsin, welches Bolley und Schulz analysirten, scheint ein solches Mischproduct gewesen zu sein. Wir umgehen den Sauerstoff, auf welchen sich ein grofser Theil der Fehler concentrirt und ziehen sämmtliches Chlor als salzsaures Rosanilin ab :

	C		H		N	Cl	O
Bolley u. Schulz =	64,23		5,46		12,49	7,12	10,70
ab :	47,70		4,03		8,33	7,12	
Rest :	16,53		1,43		4,16		
entsprechend :	100	:	8,6	:	25,1		
im Azaléin :	100	:	8,4	:	23,2.		

Gestützt auf die Sätze 9 und 12 können wir also berechnen, dafs das analysirte Mischproduct enthielt :

67,2 pC. Fuchsin,
25,4 „ Azaléin und
7,4 „ Wasser und Salze.

14) Das nach der allgemeinen Methode der Einwirkung von Anilin auf Fuchsin dargestellte Anilinblau läfst auf Zusatz von Alkalien das Hydrat einer neuen Base in krystallinischen Flocken fallen. Die Base ist im reinen Zustande wahrscheinlich farblos, aber sie färbt sich sehr schnell röthlich und violett. Ihre weingeistige Lösung färbt sich mit Säuren tief blau, indem eine Reihe von Salzen entsteht, welche mit kupferartigem Glanze krystallisiren.

15) Ebenso wie viele andere gefärbte Flüssigkeiten absorbiren auch die Anilinfarbstoffe einen Theil des Spectrums

und bewirken *dunkele Zonen* in demselben, wenn man sie unmittelbar vor den Eintrittsspalt des Spectralapparates bringt. — Ich suche die Bestimmung der Farbenintensität auf ein vergleichbares Mafs zurückzuführen, indem ich — *caeteris paribus* — bestimme, bei welcher Verdünnung die dunkele Zone zuerst deutlich begrenzt auftritt und bei welcher Verdünnung noch die letzten Spuren der Zone sichtbar sind. Die Dicke der Schicht beträgt in allen Versuchen *einen Centimeter*.

Der Merkwürdigkeit halber führe ich hier die Bestimmung für das Acetat, das gewöhnliche Färbematerial, an. Die Farbe ist so intensiv, dafs die dunkele Zone erst bei einer Verdünnung von $^1/_{40000}$ deutlich begrenzt erscheint. Die letzten deutlichen Spuren treten bei $^1/_{1000000}$ auf; aber selbst bei $^1/_{1500000}$ ist die Lösung noch deutlich, wenn auch sehr schwach, rosa gefärbt.

Es konnte nach dieser Methode dargethan werden, dafs bei scharf getrocknetem Azaléin — entsprechend Satz 11 — *ein Theil* der Masse ohne bedeutenden Einflufs auf die Intensität der Färbung sein mufs.

Weitere Untersuchungen über Anilinfarben;

von *Demselben*.

1. *Anilinblau.*— Es wurde durch unsere früheren Untersuchungen dargethan, dafs das Anilinblau auf Zusatz von Alkali das Hydrat einer Base entstehen läfst, welche mit Säuren krystallisirbare Salze liefert. Für die Bildung des Anilinroths haben wir nachgewiesen, dafs hierbei Ammoniak

als ein wesentliches Nebenproduct auftritt. Wird Anilinroth von Neuem mit Anilin erhitzt, wodurch bekanntlich das Anilinblau erzeugt wird, so findet eine weitere Entwickelung von Ammoniak statt. Das Hydrat der Base aus Anilinblau enthält gegen 9 pC. Stickstoff, also viel weniger als das Rosanilinhydrat (13,2 pC.). Diese Verhältnisse zeigen, dafs das Anilin sich nicht direct mit dem Anilinroth vereinigt, und sie waren es auch, welche uns bereits im Februar Herrn B o l l e y anzeigen liefsen, dafs wir Grund hätten, das Blau als ein Phenylsubstitut des Roth zu betrachten.

Nach den Analysen des Chlorhydrats und des Sulfats geben wir der Basis des Anilinblau die Formel $N_4\left\{\begin{matrix} \overset{IX}{C_{20}H_{19}} \\ 3\,C_6H_5 \end{matrix}\right.$ und setzen die Ammoniakentwickelung auf Rechnung der primären Reaction :

$$3\,N\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. + 2\,NH_3.$$

Das hierbei entstehende Triphenylamin, eine Verbindung, welche früher von G ö f s m a n n im freien Zustande erhalten worden, würde sich dann mit einem Aequivalent Rosanilin vereinigen und die Basis des Anilinblau ein Tetramin darstellen.

Nach einer Anzeige A. W. H o f m a n n's in den Compt. rend. vom 18. Mai betrachtet dieser Forscher das Anilinblau als Roth, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Phenyl substituirt seien, also als ein Triamin. Sehen wir bei dem hohen Aequivalentgewicht der Verbindung von dem Wasserstoff ab, so beträgt die Differenz nur ein Aeq. Stickstoff und es werden weitere Analysen nöthig sein, diese Frage endgültig zu entscheiden. Da eine Berufung nach Pisa mich veranlafst, meine Arbeiten längere Zeit zu unterbrechen, so wollte ich nicht unterlassen, diese von H o f m a n n's Angabe etwas abweichende Auffassung vorläufig mitzutheilen.

2. *Umwandlung des Blau in Roth.* — Wenn das Blau sich durch Addition von Rosanilin und Triphenylamin bildet, so lag es nahe zu probiren, ob nicht wieder eine Trennung stattfinden könne. Wird Anilinblau in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit überhitzt, so schmilzt es, wirft Blasen und erstarrt beim Erkalten zu einer harten schwarzrothen asphaltähnlichen Masse. Beim Oeffnen der Röhren entweichen mit Heftigkeit entzündliche Gase und etwas Ammoniak. Wird die gepulverte Masse mit Sodalösung ausgekocht und der gewaschene Rückstand mit verdünnter Essigsäure behandelt, so erhält man eine Lösung von Rosanilinacetat, während Verunreinigungen und etwas unverändertes Blau zurückbleiben.

3. *Rosanilin und Jodäther.* — Die Jodüre von Methyl, Aethyl und Amyl liefern, wenn sie mit Rosanilinhydrat im Wasserbade erhitzt werden, Substitutionsproducte, welche sich mit violetter Farbe in Weingeist lösen. In den Jodäthern sind sie wenig, in Wasser kaum löslich. Durch stärkere Säuren lassen sich verschiedene Salze gewinnen, welche aus der weingeistigen Lösung in kantharidenglänzenden oder in kupferigen Kryställchen erhalten werden. Das Product der Einwirkung von Jodmethyl scheint mit dem violetten Körper, welchen E. Kopp und Lauth durch Oxydation von Methylanilin darstellten, identisch zu sein. Den Formeln

$$N_3\begin{cases}C_{20}H_{16}\\3\ CH_3\end{cases}\qquad N_3\begin{cases}C_{20}H_{16}\\3\ C_2H_5\end{cases}\qquad N_3\begin{cases}C_{20}H_{16}\\3\ C_5H_{11}\end{cases}$$

würde sich die Base des Anilinblau's anschliefsen, für den Fall, dafs etwa weitere Untersuchungen die Formel von Hofmann $N_3\begin{cases}C_{20}H_{16}\\3\ C_6H_5\end{cases}$ als die richtige darthun würden. Ich will hier nur noch bemerken, dafs Rosanilinhydrat mit Phenol einen Tag lang auf 200° erhitzt eine erhärtende dunkelrothe Masse giebt, welche sich in essigsäurehaltigem Alkohol mit *violetter* Farbe auflöst, dafs hier also kein Anilinblau gebildet wird.

4. *Anilinroth mittelst Kalium.* — Die Formelgleichung

$$10\,\mathrm{C_6H_7N} = 3\,\mathrm{C_{20}H_{19}N_3} + \mathrm{NH_3} + 10\,\mathrm{H}$$

wäre vielleicht der einfachste Ausdruck für die Bildung des Anilinroths aus dem Anilin; es war zu versuchen, ob eine solche directe Umwandlung nicht ausführbar wäre. Nach Hofmann's älterer Angabe (1845) löst das Anilin das Kalium unter Wasserstoffentwickelung auf. — Wir konnten, sobald wir die Reaction durch Erwärmung unterstützten, ziemliche Mengen von Kalium in Anilin auflösen und dabei neben Wasserstoff auch den Austritt von Ammoniak nachweisen. Zuletzt erhält man eine braune, beim Erkalten erhärtende Masse, welche leicht schmilzt. Bei Zutritt der Luft zersetzt sie sich sehr leicht, indem sie augenblicklich Sauerstoff aufnimmt und zerfliefst; Säuren wirken mit explosionsartiger Heftigkeit auf sie ein. Löst man sie aber in Weingeist und neutralisirt allmälig mit Salzsäure, so erhält man eine tief karmesinrothe Lösung, während sich das in Weingeist nicht lösliche Chlorkalium abscheidet. Die weingeistige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkali die noch rothgelb gefärbte Base ab, welche sich in Säuren wieder mit intensiv rother Farbe auflöst.

Es gelingt kaum, das Anilin vollständig mit Kalium zu sättigen, da die Masse zuletzt zu dickflüssig wird; aus diesem Grunde und wegen ihrer leichten Veränderlichkeit eignet sich die Kaliumverbindung auch nicht zur Analyse; wir haben aber synthetisch dargethan, dafs das Anilin etwa ein gleiches Aequivalent Kalium aufnimmt, und das Product der Reaction scheint ein dem Kaliumamid vergleichbares Derivat des Anilins oder Rosanilins zu sein. Mit Natrium gelingt der Versuch weniger gut.

5. *Anilingelb.* — Bei unseren Untersuchungen über das Anilinroth hatten wir öfters Gelegenheit, scharlachrothe Färbungen zu beobachten, welche auf Zusatz von Wasser in

Gelb übergingen. Namentlich war dies aber der Fall bei Behandlung des Anilins mit den Superchloriden von Antimon, Arsen und Phosphor, sowie bei Zinnchloridhydrat. Farbstoffe von ähnlichen Reactionen scheinen auch mittelst salpetriger Säure von Mène und mittelst verdünnter Jodsäure von Lauth erhalten worden zu sein. Es ist uns gelungen, diesen Farbstoff durch Einwirkung der Hydrate von Antimonsäure und Zinnsäure auf Anilin in gröfserer Menge darzustellen.

Man reibt ein gepulvertes Alkalisalz einer dieser Säuren mit dem halben Gewicht Anilin zu einem dünnen Brei an und versetzt denselben allmälig unter Umrühren so lange mit Salzsäure, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Das Anilin wird sogleich in den scharlachrothen Farbstoff umgewandelt, und dieser läfst sich nach dem Eintrocknen der Masse mit Aether-Alkohol ausziehen. Wir umgehen hier das weitere Reinigungsverfahren und geben nur an, dafs die rothe ätherische Lösung der Salzsäureverbindung beim Verdunsten kantharidenglänzende Blättchen des Salzes liefert. Andere Salze werden auf ähnliche Weise erhalten. Letztere lösen sich in Alkohol, in Aether und in angesäuertem Wasser, während eine gröfsere Menge reinen Wassers zersetzend wirkt. Alkalien zersetzen die Salze unter Abscheidung eines intensiv gelben flockigen Körpers, welcher mit Säuren wieder die rothen Verbindungen entstehen läfst.

Tränkt man Seide oder Wolle mit der rothen schwach sauren Lösung und bringt den Stoff dann in eine verdünnte heifse Sodalösung, so erhält man eine intensiv gelbe Färbung, welche sehr haltbar ist und etwa die Nüance das Pikringelb zeigt. Da das als Zinnbeize käufliche zinnsaure Natron zur Darstellung der rothen Verbindung dienen kann und diese schon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, so zweifeln wir nicht, dafs dieses Verfahren zur technischen Gewinnung eines *Anilingelb* Anwendung finden könnte. Das Verfahren würde

besonders geeignet sein, um die gelbe Färbung sogleich auf dem Stoffe selbst zu erzeugen. – Analysen der rothen und gelben Verbindung habe ich bis jetzt noch nicht ausführen können.

Eine Berufung an die Universität Pisa, welche eine längere Unterbrechung unserer Arbeiten verursachen wird, hat uns zu obigen vorläufigen Mittheilungen veranlafst. Wir gedenken später ausführlicher auf die erwähnten Gegenstände zurückzukommen und, soviel diefs nicht in der Zwischenzeit von anderer Seite geschehen sein sollte, die noch vorhandenen Lücken möglichst auszufüllen.

Bern, Mitte Juni 1863.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus der Reihe C_nH_{2n-2} und seine Verbindungen mit Brom;

von *E. Caventou* *).

In einer früheren Mittheilung **) habe ich eine krystallisirbare, 4 Aeq. Brom enthaltende Verbindung kennen gelehrt, die unter eigenthümlichen, von mir näher beschriebenen Umständen erhalten war, und welcher der Analyse nach dieselbe empirische Formel wie der Bromverbindung des zweifach-gebromten Butylens $C_4H_6Br_4$ zukommt. Ich habe auch die Versuche beschrieben, welche mich jene Substanz

*) Compt. rend. LVI, 712.

**) Diese Annalen CXXVII, 93. *D. R.*

als eine mit der letzteren Verbindung isomere betrachten lassen.

Als Ergänzung zu dieser Untersuchung schien es mir von Interesse zu sein, den Kohlenwasserstoff C_4H_6 zu erhalten und seine Verbindungen mit dem Brom zu untersuchen; die in dieser Richtung erhaltenen Resultate sind der Gegenstand der vorliegenden Mittheilung.

Bevor ich den Kohlenwasserstoff C_4H_6 zu erhalten suchte, wollte ich mich vergewissern, ob er bei der Zersetzung des Amylalkoholdampfes durch die Hitze entstehe. Ich habe defshalb die bei dieser Zersetzung auftretenden Gase durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür geleitet, bevor ich sie zu Brom treten liefs. Wenn der Kohlenwasserstoff C_4H_6 sich bei jener Zersetzung bildete, so müfste man ihn in der Kupferlösung nachweisen können, welche bekanntlich die Fähigkeit hat, die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n-2} zu absorbiren, und die weiter sich bildenden Bromverbindungen dürften nicht mehr die krystallisirbare Verbindung in Lösung enthalten. Aber das Gegentheil hat statt; die ammoniakalische Kupferlösung enthält nur etwas Acetylen, und bei der fractionirten Destillation der Bromverbindungen erhält man nahezu dieselbe Menge Krystalle. Der Kohlenwasserstoff C_4H_6 bildet sich somit nicht unter den oben angegebenen Bedingungen, und dieser Versuch fügt eine neue Stütze zu denjenigen, welche mich die früher beschriebene krystallisirbare Verbindung als ein Substitutionsproduct der Bromverbindung des Butylens betrachten liefsen.

Das für die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs befolgte Verfahren ist dasselbe, welches Sawitsch für die Gewinnung des Allylens angegeben hat. In der That bilden sich, wenn man das gebromte Butylen mit Natriumäthylat bei der Temperatur des siedenden Wassers während einiger Stunden

behandelt, Bromnatrium, Alkohol und der gesuchte Kohlenwasserstoff. Folgende Gleichung erklärt diesen Vorgang :

$$\text{Є}_4H_7Br + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}Br\\Na\end{matrix} + \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \text{Є}_4H_6.$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist unterhalb 15° flüssig, und verflüchtigt sich äufserst rasch, wenn er nicht von Eis umgeben ist. Er besitzt einen sehr starken, schwach lauchartigen Geruch; er siedet gegen 18° und destillirt zwischen 18 und 24° über. Die Dampfdichte wurde = 1,936 gefunden; sie berechnet sich = 1,868. Die Analyse entspricht der Formel Є_4H_6.

Man sieht, dafs der fragliche Kohlenwasserstoff ein neuer ist, und dafs er der Reihe des Acetylens und des Allylens angehört; ich schlage vor, ihn *Crotonylen* zu nennen, um an seine Beziehungen zu der Crotonsäure zu erinnern, welche mein Vater und Pelletier entdeckt haben. Diese Säure, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{Є}_4H_6\Theta_2$ ausgedrückt ist, läfst sich in der That als ein Oxydationsproduct des Kohlenwasserstoffs Є_4H_6 betrachten, und zwischen dem letzteren und der Crotonsäure besteht dieselbe Beziehung, wie zwischen dem Aethyliden (dem Radical des Aldehyds) und der Essigsäure :

Є_4H_6 Crotonylen	$\text{Є}_4H_6\Theta_2$ Crotonsäure
Є_2H_4 Aethyliden	$\text{Є}_2H_4\Theta_2$ Essigsäure.

Das Brom verbindet sich mit dem Kohlenwasserstoff Є_4H_6 mit grofser Energie; die Verbindung geht vor sich, wenn man das Brom dem Kohlenwasserstoff tropfenweise zusetzt und das Gefäfs, in welchem der letztere enthalten ist, von einer Kältemischung aus Eis und Salz umgeben sein läfst. Man erhält so eine Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, und welche man in angemessener Weise reinigt; sie destillirt zwischen 148 und 158° unter Entwickelung von etwas Brom-

wasserstoff und Hinterlassung einer Ausscheidung von Kohle. Sie hat die Formel $C_4H_6Br_2$.

Diese Bromverbindung enthält nur 2 Aeq. Brom in Vereinigung mit dem Kohlenwasserstoff C_4H_6. Aber wenn man sie während mehrerer Tage mit einem Ueberschufs von Brom in Berührung läfst, so sieht man bald Krystalle sich bilden, die man durch angemessene Reinigung weifs erhalten kann und deren Krystallisation der der Bromverbindung des zweifach-gebromten Butylens ganz ähnlich ist. Ich hatte nur so wenig von diesen Krystallen zur Verfügung, dafs ich die Elementaranalyse derselben nicht ausführen konnte; indessen konnte ich den Bromgehalt bestimmen, und die erhaltenen Zahlen entsprechen gut dem von der Formel $C_4H_6Br_4$ geforderten Bromgehalt. Obgleich sie eben so gut den nach der Formel $C_4H_4Br_4$ sich berechnenden entsprechen, gebe ich doch der Formel $C_4H_6Br_4$ den Vorzug, weil ich bei der Bildung der Krystalle keine Entwickelung von Bromwasserstoffsäure wahrgenommen habe und weil dieselben unter ähnlichen Umständen entstanden, unter welchen die Krystalle der Bromverbindung des zweifach-gebromten Butylens sich bildeten.

Ich erinnere daran, dafs für das Acetylen Berthelot die Existenz einer Bromverbindung mit 2 Aeq. Brom und Reboul die einer Bromverbindung mit 4 Aeq. Brom (welche er als die Bromverbindung des zweifach-gebromten Aethylens bezeichnete) angegeben hat.

Obgleich die Untersuchung der beiden Bromverbindungen, welche ich für die der Butylenreihe entsprechende Reihe C_nH_{2n-2} erhalten habe, eine unvollständige ist, scheinen mir doch die von mir beobachteten Thatsachen darzuthun, dafs die von dem Kohlenwasserstoff C_4H_6 aus erhaltenen Bromverbindungen und die ihnen in der Butylenreihe entsprechenden nicht identisch sind. So destillirt das zweifach-gebromte

Butylen zwischen 140 und 150° ohne Zersetzung, während die mit dem Kohlenwasserstoff G_4H_6 erhaltene Bromverbindung bei der Destillation zwischen 148 und 158° unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und Hinterlassung eines Rückstands von Kohle destillirt.

Die Bromverbindung des zweifach-gebromten Butylens und die Krystalle der in meiner vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Bromverbindung verflüchtigen sich, wenn man sie in einer Schale bei gewöhnlicher Temperatur liegen läfst, nicht bemerklich (ich habe sie während länger als 6 Monaten unter diesen Umständen erhalten); die mit dem Kohlenwasserstoff G_4H_6 erhaltene krystallinische Bromverbindung war unter denselben Umständen nach 10 bis 12 Tagen vollständig verflüchtigt.

Ich hätte noch durch andere Versuche die Isomerie dieser verschiedenen Bromverbindungen darzuthun gewünscht, aber die zur Darstellung derselben nothwendige, so schwierig zu erhaltende Substanz ging mir aus, und eine weitere Aufklärung dieser Thatsachen kann ich erst geben, wenn ich wieder die Bromverbindung des Butylens zu meiner Verfügung habe.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Ueber das Morin und die Moringerbsäure;

von *H. Hlasiwetz* und *L. Pfaundler*.

Wir haben der Untersuchung über diese Verbindungen eine kurze Anzeige in diesen Annalen (Bd. CXXIV, S. 358) vorausgeschickt, und lassen nun im Nachstehenden die aus-

führlicheren Ergebnisse derselben folgen, soweit sie namentlich die sogenannte Moringerbsäure betreffen. Das Mitzutheilende wird, glauben wir, genügen, die früheren und selbst die zuletzt aufgestellten Ansichten durch begründetere zu ersetzen.

Auf einige Zersetzungsproducte, die wir aufser den beschriebenen noch kennen gelernt haben, die jedoch für unsern nächsten Zweck von weniger Bedeutung sind, behalten wir uns vor, in einer zweiten Abhandlung zurückzukommen.

Die Präparate, die uns zur Untersuchung dienten, haben wir nach folgendem Verfahren gewonnen.

Das geraspelte Gelbholz wird 2—3 mal mit Wasser ausgekocht, die abgeseihten Flüssigkeiten stark eingedampft (etwa auf die Hälfte des Gewichts des angewandten Holzes) und mehrere Tage stehen gelassen. Man findet dann am Boden des Gefäfses eine ziemliche Menge eines krystallinischen gelben Absatzes, den man auf Leinen sammelt, mit kaltem Wasser etwas abspült und in einer Presse trocken prefst.

Aus den Mutterlaugen setzt sich nach längerem Stehen noch mehr ab.

Die abgeprefste Masse wird zerrieben, in einem Kessel mit Wasser ausgekocht und siedend filtrirt.

Was nach zweimaligem Auskochen auf dem Filter bleibt, ist rohes Morin und etwas Morinkalk.

Man bringt diesen Rückstand in eine Schale, erhitzt mit Wasser und setzt Salzsäure zu, um die Kalkverbindung zu zersetzen. Dann wirft man den Brei neuerdings auf ein Filter, wascht ihn gut aus, löst ihn in der nöthigen Menge heifsen Alkohols, filtrirt die Lösung, und setzt ihr noch heifs etwa zwei Drittel des Volumes des Alkohols heifses Wasser zu.

Sich selbst überlassen krystallisirt dann in kurzer Zeit die gröfste Menge des Morins in gelben Nadeln (der kleine Theil, der in den braunen Mutterlaugen bleibt, lohnt kaum der Mühe der Gewinnung.)

Man krystallisirt dann zur vorläufigen Reinigung mehreremale aus schwachem Alkohol um.

Die Lösung mufs man durch kalk- und eisenfreie Filter laufen lassen. Sie bleibt aber stets gelblich gefärbt. Kohle entfärbt sie kaum merklich. Etwas besser erreicht man diesen Zweck dadurch, dafs man in der Lösung des Morins durch Bleizucker einen Niederschlag hervorbringt, den man durch Schwefelwasserstoff in der erwärmten Flüssigkeit zersetzt. Das sich bildende Schwefelblei entfärbt, wiederholt man das Verfahren einigemal, bis zum Strohgelben und die herausfallenden Krystalle haben dann nur einen gelblichen Stich. Fällt man ihre Lösung in Alkohol mit Wasser, so erscheint die Substanz fast farblos.

Auch Essigsäure kann als Lösungsmittel dienen.

Das Morin krystallisirt aus alkoholischer Lösung in glänzenden, 1 bis 3 Linien langen Nadeln, die häufig zu Büscheln verwachsen sind.

Es ist weniger leicht löslich in Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

Alkalien, selbst alkalisch reagirende Salze, wie phosphorsaures und borsaures Natron, lösen es sehr schnell mit tief gelber Farbe. Säuren fällen das Morin aus solchen Lösungen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief olivengrün. (Wagner giebt eine granatrothe Färbung an.) Eine ammoniakalische Morinlösung reducirt schon in der Kälte salpetersaures Silber. Noch eine sehr verdünnte alkalische Morinlösung reducirt beim Erwärmen die Trommer'sche Kupferflüssigkeit.

Ueber die Zusammensetzung des Morins und seine Formel enthalten wir uns, obgleich wir schon im Besitze einer grofsen Anzahl analytischer Daten sind, noch bestimmter Angaben. Die bisher für dasselbe aufgestellten Formeln sind unrichtig. Es ist übersehen worden, dafs das Morin Wasser enthält, welches es erst bei sehr hoher Temperatur völlig entläfst.

Es steht in nahem Zusammenhange mit dem Phloroglucin, denn dieses entsteht mit der gröfsten Leichtigkeit aus demselben.

Es steht ferner in eben so naher Beziehung zu dem Quercetin. Diese letztere namentlich genauer zu ermitteln, sind wir eben im Begriffe, und wir finden es zweckmäfsig, weitere Mittheilungen über das Morin bis zur Vollendung dieser Arbeit aufzusparen.

Abgeschlossenere Resultate können wir dagegen über die sogenannte *Moringerbsäure* vorlegen.

Diese Verbindung befindet sich in der Flüssigkeit, die man von dem rohen Morin abfiltrirt hat.

Man dampft sie ein und erhält bald nach dem Auskühlen einen Theil derselben. Aus den davon abfiltrirten Mutterlaugen fällt auf Zusatz von Salzsäure eine neue Parthie, die als Kalksalz darin gelöst sein mochte. Man reinigt durch oft wiederholtes Umkrystallisiren, wobei man die Flüssigkeit anfangs durch etwas Salzsäure sauer erhält. (Wir haben uns durch directe Versuche überzeugt, dafs man die Substanz mit verdünnten Mineralsäuren längere Zeit kochen kann, ohne sie zu zersetzen.)

Die Krystalle, die Flüssigkeit breiig erfüllend, wenn sie einigermafsen concentrirt war, sind noch stark gelb gefärbt. Delffs, der sich zuletzt mit diesem Körper beschäftigt hat *),

---

*) Denkschrift zur Jubelfeier von Dr. Chelius, Heidelberg 1862.

hat beobachtet, dafs derselbe farblos erhalten werden kann, wenn man die Krystalle unmittelbar nach dem Anschiefsen zwischen Papier prefst, wobei sich das gelb färbende in das Papier zieht, so dafs durch Wiederholung dieser Operation immer lichtere, endlich farblose Krystallisationen entstehen. Eine gute Reinigungsmethode besteht darin, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren vorläufig gereinigte Substanz in heifsem Wasser zu lösen, Essigsäure und dann Bleizuckerlösung zuzusetzen, so dafs kein Niederschlag entsteht. Leitet man dann Schwefelwasserstoff in die warme Flüssigkeit, so entfärbt das herausfallende Schwefelblei sehr gut, und verfährt man mit den erhaltenen Krystallen 2 bis 3mal in gleicher Weise, so erhält man zuletzt nur schwach gefärbte Lösungen und eben solche Krystalle.

Diese Darstellungs- und Trennungsmethode des Morins und der Moringerbsäure beruht, wie man sieht, ganz einfach auf der verschiedenen Löslichkeit derselben in Wasser. Das Morin ist, wie Wagner ganz richtig angiebt, selbst in heifsem Wasser fast nur spurenweise löslich; die Moringerbsäure löst sich in kaltem zwar wenig, in heifsem aber leicht und reichlich. Die Kalkverbindungen beider Stoffe verhalten sich ähnlich. Delffs, der behauptet, die Moringerbsäure sei nichts anderes, als unreines Morin *), konnte das Vorkommen dieser Verbindung im Gelbholz wohl nur darum übersehen haben, weil er, wie es scheint, nur mit den krystallinischen Massen arbeitete, die sich in den Blöcken vorfinden; es ist wenigstens in seiner Abhandlung nirgends angegeben, dafs er das Holz auch mit Lösungsmitteln behandelt habe.

Der Name „Moringerbsäure" ist übrigens schon darum nicht passend, weil die Verbindung keine Säure ist.

---

*) A. a. O. S. 12.

Wir schlagen vor, sie „Maclurin“ zu nennen (von Maclura tinctoria, der Stammpflanze des Gelbholzes).

Bezüglich der Beschreibung ihrer Eigenschaften können wir auf das schon Bekannte, und besonders auf die zuletzt von Delffs gegebene Zusammenstellung verweisen. Seine Analysen aber, so wie auch die von Wagner beziehen sich auf wasserhaltige Substanzen.

Das Wasser ist vollkommen erst bei 130 bis 140° zu entfernen. Delffs und Wagner trockneten blofs bei 100°.

Die wasserfreie Substanz gab uns :

I.	0,3253 Grm. Substanz gaben	0,708 Kohlensäure u.	0,121 Wasser.
II.	0,3575 „ „ „	0,7767 „ „	0,1325 „

Hieraus berechnen wir die Formel $C_{13}H_{10}O_6$, für die wir in den Spaltungsproducten die zureichendsten Beweise finden.

	$C_{13}H_{10}O_6$	I.	II.
C	59,54	59,36	59,25
H	3,81	4,13	4,18.

	$C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$	Wagner (im Mittel)	$C_{13}H_{10}O_6 + 1\frac{1}{2} H_2O$ *)	Delffs
C	55,71	55,17	53,98	54,1
H	4,29	4,41	4,49	4,4.

Eine von uns dargestellte *Bleiverbindung* entspricht dieser Formel gleichfalls. Fällt man eine mäfsig concentrirte Lösung des Maclurins siedend mit heifser verdünnter Bleizuckerlösung und filtrirt nach dem Aufkochen schnell ab, so scheiden sich aus dem citrongelb gefärbten Filtrat bald kleine blättrige Krystalle ab (a). Der Rückstand auf dem Filter nimmt nach einiger Zeit gleichfalls blättrig krystallinische Structur an (b). Einmal krystallinisch geworden, ist die Verbindung sehr schwer löslich auch in siedendem

---

*) Diese Formel verlangt 9,34 pC. Wasser, die aus Wagner's Zahlen ausgerechnete 6,43 pC. Wir fanden je nach der Dauer des Trocknens zwischen 6,8 und 8,5 pC.

Wasser. Sie kann, ohne sich zu verändern, bis zu 170° erhitzt werden.

0,3183 Grm. Substanz (a) gaben 0,3862 Kohlensäure und 0,0573 Wasser.

0,330 Grm. Substanz (a) gaben 0,151 Bleioxyd.

0,3032 „ „ (b) „ 0,1386 „

$C_{13}H_9PbO_6 + PbHO$		(a)	(b)
C	32,84	33,09	—
H	2,10	2,00	—
Pb_2O	46,00	45,76	46,50.

Wagner trocknete seine Bleiverbindung bei 100° und fand C 32,01, H 2,17, PbO 44,27. Die Formel $C_{13}H_9PbO_6 + PbHO + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt C 31,56, H 2,22, PbO 45,16.

Behandelt man das Maclurin mit concentrirten Lösungen ätzender Alkalien in der Hitze, so zerfällt es in eine Säure und in Phloroglucin. Ein Theil Maclurin wurde mit einer Lösung von 3 Theilen Aetzkali in einer Silberschale kochend eingedampft, und so weit eingeengt, bis die Masse eben breiig zu werden anfing; dann wieder Wasser zugefügt, mit Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction versetzt, das Ganze auf dem Wasserbade abgedampft, der Salzrückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Destillationsrückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Der reichlich fallende etwas gefärbte Niederschlag enthält die Säure, die ablaufende Flüssigkeit das Phloroglucin.

Letzteres wird erhalten, wenn man mit Schwefelwasserstoff das Blei ausfällt und das Filtrat eindampft.

Das Rohproduct entfärbt man mit Kohle.

Das gereinigte Präparat ist allen Eigenschaften nach identisch mit dem auf anderem Wege gewonnenen.

0,260 Grm. Substanz gaben (lufttrocken bei 110°) 0,058 Wasser.

0,2588 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,5401 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

	$C_6H_6O_3$	gefunden
C	57,13	56,92
H	4,76	4,85.

	berechnet	gefunden
$C_6H_6O_3$	—	—
$2\,H_2O$	22,22	22,31.

Der mit Bleizucker erhaltene Niederschlag wurde unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei getrennte sehr wenig gefärbte Lösung giebt bei passender Concentration prismatische Krystalle, die mit Kohle sehr leicht völlig zu entfärben sind.

Sie erreichen mehrere Linien Länge, sind dünn und spröde und meistens zu Gruppen verwachsen. Sie sind leicht löslich in warmem, ziemlich in kaltem Wasser, lösen sich auch in kaltem Weingeist und absolutem Aether.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive, schön blaugrüne Färbung. Einige Tropfen Sodalösung verwandeln sie in Dunkelroth.

Alkalien und Ammoniak färben die Lösung der reinen Substanz sehr unbedeutend röthlich.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle in der Kälte mit schwach gelblicher, beim Erwärmen bräunlicher Farbe. Salpetersaures Silber läfst die Lösung der Krystalle in der Kälte unverändert, wird aber in der Hitze und noch schneller auf Zusatz von Ammoniak reducirt.

Eine Lösung von Fluorsilber wird schon in der Kälte reducirt. Alkalische Kupferlösung giebt beim Erwärmen keine Ausscheidung von Kupferoxydul.

Bleizucker giebt einen schneeweifsen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Die Reaction auf Lakmus und die Leichtigkeit, mit der kohlensaure Salze zersetzt werden, zeigt, dafs die Verbindung

eine entschiedene Säure ist. Ihr Geschmack ist schwach herbe süfslich. Sie enthält Krystallwasser und entläfst dieses schon bei 100°, wobei sie verwittert. Bei etwa 170° schmilzt sie. Die geschmolzene Säure ist wasserklar und erstarrt schnell wieder krystallinisch.

Die Analysen führen zu den Formeln $\mathrm{C_7H_6O_4}$ für die wasserfreie, und $\mathrm{C_7H_6O_4 . H_2O}$ für die lufttrockene Substanz.

I. 0,304 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,6062 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

II. 0,3238 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,6436 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

III. 0,230 Grm. Substanz verloren beim Trocknen 0,0242 Wasser.

IV. 0,1814 „ „ „ „ „ 0,0195 „

V. 0,341 „ „ „ „ „ 0,0362 „

	$\mathrm{C_7H_6O_4}$	I.	II.
C	54,54	54,38	54,21
H	3,89	4,02	4,01.

	berechnet	III.	IV.	V.
$\mathrm{C_7H_6O_4}$	—	—	—	—
$\mathrm{H_2O}$	10,46	10,52	10,74	10,61.

Wir haben zwei Salze dargestellt, welche diese Formel bestätigen. Das *Barytsalz,* durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, bildet farblose, krümmliche Krystallaggregate, die unter dem Mikroscop zerdrückt aus äufserst feinen, kurzen Nadeln bestehen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll violette Färbung.

I. 0,345 Grm. (bei 140° getrocknet) gaben 0,4744 Kohlensäure und 0,776 Wasser.

II. 0,2117 Grm. (bei 140° getrocknet) gaben 0,1107 schwefelsauren Baryt.

III. 0,255 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 140° 0,0433 Wasser.

IV. 0,4281 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 140° 0,0716 Wasser.

	$C_7H_5BaO_4$	gefunden I. II.
C	37,92	37,50
H	2,25	2,50
Ba	30,97	30,74.

	berechnet	III.	IV.
$C_7H_5BaO_4$	—	—	—
$2^1/_2$ H_2O	16,80	16,98	16,72.

Das *Kalksalz* ist dem Barytsalz ganz ähnlich und bildet blumenkohlartige Krystallanhäufungen.

0,3176 Grm. Substanz bei 140° getrocknet gaben 0,5636 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

0,187 Grm. Substanz bei 140° getrocknet gaben 0,072 schwefelsauren Kalk.

0,0279 Grm. lufttrockene Substanz gaben bei 140° getrocknet 0,040 Wasser.

	$C_7H_5CaO_4$	gefunden
C	48,55	48,40
H	2,89	3,15
Ca	11,56	11,32.

	berechnet	gefunden
$C_7H_5CaO_4$	—	—
2 H_2O	17,22	17,55.

Unterwirft man die Säure der trockenen Destillation, so geht ein farbloses Oel über, welches schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Dabei hinterbleiben nur Spuren eines braunen Rückstandes.

Das Product der Destillation ist Brenzkatechin oder die sogenannte Brenzmoringerbsäure Wagner's.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind bekannt genug und erst kürzlich wieder von Hesse und Lautemann verglichen.

Wir können uns begnügen anzuführen, dafs über die Identität unseres Körpers seine Eigenschaften keinen Zweifel liefsen, und dafs wir uns überzeugt haben, es sei auch nicht gemengt mit dem isomeren Hydrochinon.

Die Analyse gab :

0,3198 Grm. Substanz gaben 0,764 Kohlensäure und 0,1603 Wasser.

	$C_6H_6O_2$	gefunden
C	65,45	65,15
H	5,45	5,57.

Es sind in der letzten Zeit drei Säuren beschrieben worden, welche die gleiche Zusammensetzung besitzen wie unsere aus dem Maclurin dargestellte : das ist die Protocatechusäure Strecker's (diese Annalen CXVIII, 286), die Carbohydrochinonsäure von Hesse (diese Annalen CXII, 52) und die Oxysalicylsäure Lautemann's (diese Annalen CXX, 311).

Die Oxysalicylsäure krystallisirt ohne Krystallwasser; sie kann schon darum, wenn sie auch Brenzcatechin bei der Destillation liefert, nicht identisch mit der unserigen sein.

Die Carbohydrochinonsäure liefert bei der Destillation nach Lautemann Brenzcatechin, nach Hesse Hydrochinon. Lautemann hält die Protocatechusäure und Carbohydrochinonsäure für identisch, Hesse nur für isomer (diese Annalen CXII, 221). Von der Erledigung dieser Frage würde es abhängen, ob unsere Säure gleichfalls identisch ist mit der Carbohydrochinonsäure. Alle ihre Eigenschaften und Verhältnisse weisen darauf hin, dafs sie Protocatechusäure ist.

Ist diese, wie Strecker annimmt, zweibasisch, so gestaltet sich die Formel des Maclurins zu

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_7H_4O_2} \\ H . C_6H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

und es entspricht dann dem Phloretin, oder allgemein den zusammengesetzten Aethern. Mit Alkalien erhitzt zerfällt es diesem entsprechend und giebt :

$$\underbrace{C_{13}H_{10}O_6}_{\text{Maclurin}} + H_2O = \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure.}}$$

Ueber den Quercitrinzucker;

von *Denselben.*

Bei der Darstellung einer gröfseren Quantität Quercetin erhielten wir mehrere Lothe eines Zuckers, dessen Eigenschaften mit den vorhandenen Angaben über den Quercitrinzucker so wenig übereinstimmten, dafs wir eine Wiederholung auch der Versuche über seine Zusammensetzung für nothwendig hielten.

Unser Quercitrin war aus Quercitronrinde nach Rochleder's Methode dargestellt. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure das Quercetin abgeschieden, die davon getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, filtrirt, und bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft.

Nach wenigen Stunden schon war der Zucker in grofsen Krystalldrusen und Krusten krystallisirt, erschien mit Wasser abgespült beinahe farblos, und wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus der mit etwas Thierkohle aufgekochten Lösung völlig rein erhalten. Es ist bemerkenswerth, wie leicht und schön er krystallisirt. Die Krystalle bilden sich meistens aufserordentlich regelmäfsig aus und erreichen mehr als $^1/_4$ Zoll Durchmesser; sie sind absolut farblos, durchsichtig, glänzend und hart, und mindestens eben so schön, wie der best krystallisirte Rohrzucker.

Herr Prof. Reufs in Prag hatte die Güte sie zu messen, und theilte uns mit, „dafs sie in ihren Combinationen so wie „in ihren Abmessungen ganz mit jenen des Rohrzuckers über„einstimmen. Nur das makrodiagonale Pinakoïd $\infty \breve{P} \infty$, das „beim Rohrzucker fast constant, und zwar meistens stark

„entwickelt ist, fehlt, was den Krystallen einen auffallenden „Habitus ertheilt *)“.

Als Löslichkeitsverhältnifs für Wasser wurden bei 18° C. 47,09 Theile Zucker zu 100, d. i. ein Theil Zucker zu 2,09 Theilen Wasser gefunden.

Sie lösen sich auch leicht selbst in absolutem, erwärmtem Alkohol. Sie krachen zwischen den Zähnen und schmecken süfser als Traubenzucker. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene. Bei einem Gehalt derselben von 10,23 pC. Zucker beobachteten wir in einer 128^{mm} langen Röhre bei der Uebergangsfarbe eine Drehung von 1° nach rechts. Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen des Zuckers zu 0,0763°, dessen Verhältnifs zu Quarz : 0,00318.

Gährungsfähigkeit konnte nicht beobachtet werden.

Kalte Schwefelsäure färbt schwach gelb, erwärmte dunkelbraun; ätzende Alkalien und Barytwasser färben beim Erwärmen gleichfalls dunkelgelb bis braun.

Die Analysen der lufttrockenen Substanz ergaben :

I. 0,3017 Grm. gaben 0,4365 Kohlensäure und 0,215 Wasser.

II. 0,2707 „ „ 0,3903 „ „ 0,1939 „

Die Substanz schmilzt unter Wasserverlust zwischen 105 bis 110° C.

III. 0,3645 Grm. verloren 0,0364 Wasser.

---

*) „Es wurden sechs Krystalle gemessen :

Krystall Nr. 1. $0P . \frac{\check{P}\infty}{2} . - \frac{\check{P}\infty}{2} . \frac{\check{P}\infty}{2} . \infty P$

„ „ 2. $0P . \frac{\check{P}\infty}{2} . - \frac{\check{P}\infty}{2} . \frac{\bar{P}\infty}{2} . \infty P . \infty \bar{P}\infty$

„ „ 3. wie Nr. 2.

„ „ 4. $0P . \frac{\check{P}\infty}{2} . - \frac{\check{P}\infty}{2} . \infty P$, Spuren von $\frac{P}{2}$

„ „ 5. wie Nr. 1.

„ „ 6. wie Nr. 1 mit Spuren von $\frac{P}{2}$.“

Die entwässerte Substanz gab :

IV. 0,3281 Grm. 0,5293 Kohlensäure und 0,220 Wasser.

V. 0,2966 „ 0,4735 „ „ 0,196 „

Diese Daten führen zu den Formeln $ЄC_6H_{14}Θ_6$ für die lufttrockene und $Є_6H_{12}Θ_5$ für die wasserfreie Substanz.

	$Є_6H_{14}Θ_6$	I.	II.
C	39,56	39,45	39,32
H	7,69	7,92	7,95.
	$Є_6H_{12}Θ_5$	IV.	V.
C	43,90	43,58	43,53
H	7,32	7,45	7,34.
		$Є_6H_{12}Θ_5 . H_2Θ$	III.
	$H_2Θ$	9,89	9,98.

Ueber das Reductionsvermögen des Zuckers für Kupferoxyd in alkalischer Lösung wurde eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, zu denen eine Fehling'sche Flüssigkeit diente, davon 10 CC. durch 0,05 Grm. Traubenzucker reducirt wurden.

Von einer Lösung unseres Quercitrinzuckers die in 100 CC. 0,2 Grm. enthielt, wurde für 20 CC. der Kupferlösung in sechs unter einander übereinstimmenden Versuchen 26,44 CC. gebraucht. Man hat hiernach :

1000 CC. der Kupferlösung werden reducirt durch 5,00 Grm. Traubenzucker.

1000 CC. der Kupferlösung werden reducirt durch 5,288 Grm. Quercitrinzucker.

Nitroverbindung. Trägt man den gepulverten Zucker in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure ein, indem man die Verhältnisse einhält wie bei der Darstellung des Nitromannits, so löst er sich zunächst ohne Gasentwicklung auf, und bald nachher scheidet sich eine weifse, zähe, bald hart werdende Substanz ab, deren Menge sich durch Zusatz von Wasser noch vermehrt. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber sehr leicht in Alkohol. Sie krystallisirt zu erhalten gelang nicht, und man mufste sich daher mit der

Reinigung der Lösung in Alkohol und Fällen mit Wasser begnügen. Sie schmilzt schon unter 100°. Ein Hammerschlag bewirkt eine schwache Explosion.

0,306 Grm. gaben 0,274 Kohlensäure und 0,084 Wasser.

0,3038 „ „ 39 CC. Stickstoff bei 721^mm^ Barom. u. 15° C.

	$\Theta_6 {}^{3\,(N\Theta_2)}_{H_9} \Theta_6$	gefunden
C	24,08	24,41
H	3,01	3,05
N	14,04	14,21.

Bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure erhält man als Hauptproduct eine, der Zuckersäure ähnliche Säure, deren Verhältnisse genauer zu ermitteln wir später beabsichtigen. Oxalsäure wird hierbei nur spurenweise gebildet.

Ein Versuch, den Zucker durch Jodwasserstoff zu reduciren, zeigte, dafs sich eine aromatisch riechende, ätherartige, ölige Jodverbindung bildet, allein ihre Menge genügte nicht, um Analysen damit auszuführen.

Der gröfste Theil des Zuckers wurde in eine in der Retorte zurückbleibende schwarze theerige Masse zersetzt, so dafs von 5 Grm. desselben nur einige Tropfen des öligen, braun gefärbten Productes erhalten wurden.

Ein zweiter Versuch, bei welchem etwas Phosphor zu der Mischung gesetzt und diese selbst in einem zugeschmolzenen Rohr bis zu 138° erhitzt wurde *), gab wohl nur, weil eine zu kleine Menge Substanz dafür erübrigt war, (2 Grm.), auch kein für quantitative Bestimmungen verwerthbares Resultat.

Man sieht aus dem Angeführten, dafs der untersuchte Zucker isomer ist mit dem Mannit und dem Melampyrin oder

*) Nach der Angabe von Lautemann, diese Annalen CXXV, 12.

Dulcit *). Er hat zum Unterschiede von den beiden genannten den niedrigsten Schmelzpunkt [etwa 107° C., Mannit 160° **), Dulcit 182°]. Er hat ferner ein Rotationsvermögen, was den beiden anderen abgeht; er löst sich in warmem absolutem Alkohol leicht, während sich jene wenig lösen, und er gab weder eine Barytverbindung, noch bei der Oxydation Schleimsäure, wie der Dulcit.

Zum anderen ist aber auch eben so gewifs, dafs unser Zucker nicht identisch sein kann mit demjenigen, den zuerst Rigaud als Quercitrinzucker beschrieben hat ***).

Dessen Lösung braucht zum Krystallisiren 5 bis 6 Tage, die Krystalle sind hellgelb und drehen die Polarisationsebene nicht. Dieselben Eigenschaften scheinen Zwenger und Dronke am Quercitrinzucker beobachtet zu haben †).

Rigaud findet ferner die Formel $C_{12}H_{15}O_{15} = C_{12}H_{12}O_{12} + 3HO$, Zwenger und Dronke nehmen $C_{12}H_8O_8 +$ 6 aq. an ††).

Die ausgesprochene Verschiedenheit unseres Zuckers mit dem Rigaud'schen Quercitrinzucker mag es rechtfertigen, wenn wir denselben durch den Namen Isodulcit unterscheiden. und wir kommen bei dieser Gelegenheit auf eine Ansicht zurück, die der Eine von uns schon früher vorgetragen hat, dafs es nämlich Quercitrine giebt, die verschiedene Zuckerarten enthalten †††).

Diefs hat an sich durchaus nichts Unwahrscheinliches.

---

*) Vergleiche Gilmer, diese Annalen CXXIII, 373; Erlenmeyer und Wanklyn, Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 5. Jahrgang, S. 641.

**) Linnemann findet für den aus Zucker dargestellten 165 bis 166°.

***) Diese Annalen XC, 295.

†) Diese Annalen Suppl. I, 269.

††) Diese Annalen CXXIII, 157.

†††) Diese Annalen CXII, 113.

Können sich in einer und derselben Pflanze mehrere Zuckerarten bilden, — und man weifs, dafs Traubenzucker häufig neben Mannit vorkommt —, so ist es leicht zu begreifen, dafs diese auch analoge Verbindungen mit einem zweiten Körper eingehen können, die um so ähnlicher sein werden, je ähnlicher die Zuckerarten sind.

Solcher Verbindungen des Quercetins mit verschiedenen Zuckerarten kennt man jetzt nachgerade genug, um sie als Stützen für diese Ansicht zu gebrauchen.

Das Rutin, das Robinin, wahrscheinlich auch das Rhamnin sind Verbindungen, die sich unter einander und von dem Quercitrin nicht wesentlicher unterscheiden, als die Quercitrine aus der Färbereiche unter einander *).

Man wird ohne Zweifel aus dem Quercitrin einmal einen Gattungsbegriff bilden, und die Arten dieser Gattung verhalten sich dann nicht anders, als z. B. die Aetherarten einer und derselben Säure **).

Es ist sehr möglich, dafs der Rigaud'sche Zucker, $C_6H_{12}O_6$, derjenige ist, aus dem sich in der Pflanze unter

*) Wir bedauern, das Quercitrin selbst, welches uns den neuen Zucker lieferte, nicht analysirt zu haben. Wir haben den ganzen Vorrath zersetzt, da sich eine solche Verschiedenheit nicht von vornherein vermuthen liefs. Vielleicht erhalten wir in der Folge noch eine Quantität desselben, mit der sich der Versuch nachtragen läfst.

**) Stein ist der Ansicht, „dafs weder das Meletin (Quercetin), noch ein Zucker im Melin (Rutin) vorgebildet existirt, so wenig als Kohlensäure und Alkohol im Zucker, aus dem sie sich bei der Gährung abscheiden". (Zeitschrift f. Chemie u. Pharm., 6. Jahrgang, S. 253.) Dieser Vergleich des Zerfallens des Rutins in Zucker und Quercetin mit dem des Zuckers bei der Gährung scheint nicht sehr glücklich gewählt. Stein würde der Wahrheit näher gekommen sein, wenn er sich der Spaltung zusammengesetzter Aether, der Seifen, Fette u. s. w. erinnert hätte, von denen man allerdings anzunehmen gewohnt ist, die Spaltungsproducte befänden sich in diesen Körpern schon vorgebildet.

gewissen Vegetationsbedingungen der von uns gefundene $C_6H_{14}O_6$ bildet, gerade so, wie aus dem Traubenzucker durch Gährung, oder auch auf rein künstlichem Wege *) durch Wasserstoffaufnahme Mannit entsteht.

Ueber das Vorkommen von Cäsium, Rubidium und Thallium in der Nauheimer Soole.

(Briefliche Mittheilung von R. Böttger.)

Vor einigen Tagen wurde ich durch unsere städtische Salzmagazinverwaltung veranlafst, ein aus Nauheim bezogenes, wegen seiner Anwendung zu Kältemischungen von unseren Conditoren „Eissalz" genanntes, sehr zerfliefsliches und schmutzig aussehendes Salzgemisch zu analysiren. Dasselbe bestand seiner Hauptmasse nach (ähnlich dem Stafsfurther Abraumsalze oder dem darin enthaltenen Carnallit) aus Chlormagnesium, Chlorkalium und Chlornatrium. Bei genauerer Nachfrage in Nauheim erfuhr ich durch den dortigen Salineninspector Hrn. Avenarius, dafs fragliches Salz das sogenannte Mutterlaugensalz oder Badesalz ist, welches, nachdem der Soole das Kochsalz durch Abdampfen gröfstentheils entzogen, in der Winterkälte aus der rückständigen Mutterlauge sich absetzt. Dasselbe enthält aufser den genannten Chloriden, meinen Untersuchungen zufolge, auch *verhältnifsmäfsig viel Chlorcäsium und Chlorrubidium*, und was das allerinteressanteste ist, auch *Spuren von Chlorthallium*! Entzieht man

---

*) Linnemann, diese Annalen CXXIII, 136.

jenem Badesalze durch öftere Behandlung mit 80procentigem *Alkohol* und Fällung mittelst Chlorplatin das Chlorcäsium und Chlorrubidium, und behandelt dann den mit Alkohol extrahirten Salzrückstand ferner mit *Wasser*, versetzt dieses dann wiederum mit Chlorplatin und kocht den dabei resultirenden gelben Niederschlag mehrmals mit *ganz kleinen* Portionen Wasser aus, so resultirt nach etwa 12 maligem Auskochen ein Platindoppelsalz, welches frei von Chlorcäsium und Chlorrubidium ist und lediglich aus Chlorkalium- und Chlorthallium-Platinchlorid besteht, und im Spectralapparate die schöne, so aufserordentlich characteristische Thalliumlinie (besonders eclatant bei Anwendung einer *Wasserstoffgasflamme* statt der Leuchtgasflamme) zum Vorschein kommen läfst. Ich stehe jetzt im Begriff, das Thallium aus der genannten Platindoppelsalzverbindung zu isoliren.

Durch die Nachweisung von Thallium im Nauheimer Sprudel (im Orber und anderen sogenannten Badesalzen ist Thallium von mir *gleichfalls aufs Unzweideutigste* nachgewiesen worden) ist uns ein Fingerzeig gegeben, wohin das Thallium seiner chemischen Natur nach wird zu placiren sein, nämlich unter die *Alkalien*; es ist, meinen Beobachtungen zufolge, ein fast steter Begleiter des Kaliums, Cäsiums und Rubidiums! Da überdiefs sein Oxyd löslich, stark ätzend, seine kohlensaure Verbindung in Wasser löslich und alkalisch reagirend, sein phosphorsaures Salz in Wasser löslich, der Thallium-Alaun leicht löslich und isomorph mit dem Kali-Alaun u. s. w., so unterliegt es sicherlich keinem Zweifel mehr, dafs, trotz seiner Eigenschaft, von Schwefelwasserstoffammoniak gefällt zu werden und in einigen anderen Beziehungen mit dem Blei gewisse Eigenschaften zu theilen, es dennoch zur Gruppe der Alkalien müsse gerechnet werden. — In dem Nauheimer Mutterlaugensalze haben wir jetzt unstreitig das

wohlfeilste und *reichhaltigste* Material zur Gewinnung besonders von *Cäsium* und *Rubidium*.

Frankfurt a. M., den 30. Juni 1863.

Vorläufige Notiz über die Oxydationsproducte des Einfach-Schwefeläthyls;

von *A. v. Oefele.*

Wird Einfach-Schwefeläthyl $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$ mit rauchender Salpetersäure erhitzt, so löst es sich unter Entbindung rother Dämpfe leicht darin auf, ohne dafs mehr als eine Spur Schwefelsäure gebildet wird. Die saure Lösung erstarrt, nach dem Eindampfen derselben bis beinahe zur Syrupconsistenz, beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gewinnt man die Verbindung rein.

Dieses Product ist das dem Sulfobenzid $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ analog zusammengesetzte Diäthylsulfon $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$. Dasselbe krystallisirt aus heifsem Wasser oder Alkohol leicht in mehrere Zoll langen, farblosen, dünnen Tafeln, schmilzt bei 70° C., siedet bei 248° C., und besitzt eine bemerkenswerthe Stabilität gegen oxydirende Substanzen. Rauchende Salpetersäure läfst sich unverändert davon abdestilliren. Durch Behandlung mit Wasserstoff im *status nascens* wird es zu Einfach-Schwefeläthyl reducirt.

Anders verhält sich Einfach-Schwefeläthyl gegen Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. Es löst sich schon bei gewöhn-

licher Temperatur ohne erhebliche Gasentwickelung leicht darin auf, wobei sein penetranter Geruch ganz verschwindet.

Ich vermuthe mit Prof. Kolbe, dafs hierbei eine Verbindung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} S_2O . NO_5$ entsteht, die bei Behandlung mit Salpetersäure von derselben Concentration vielleicht in $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} [S_2O_2]O . NO_5$ übergeht, welche letztere Verbindung dem salpetersauren Telluräthyloxyd entsprechen würde. Beim Eindampfen jener salpetersauren Verbindung im Wasserbade hinterbleibt eine selbst nach vielen Stunden immer noch Salpetersäure ausgebende saure Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Dieselbe liefert nach gelindem Erwärmen mit rothem Blutlaugensalze und freiem Alkali beim Erkalten Krystalle, welche Diäthylsulfon zu sein scheinen.

Sie reducirt chromsaures Kali bei gelindem Erwärmen und selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Verdunsten setzen sich farblose rhombische Tafeln daraus ab, von noch zu ermittelnder Zusammensetzung.

Eisenchlorid erzeugt in jener salpetersauren Lösung eine reichliche Ausscheidung von gelben Oeltropfen, welche in der Kälte krystallinisch erstarren. Ich vermuthe, dafs diese Verbindung das dem Aethylselenchlorid $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} Se_2Cl_2$ entsprechende Diäthylschwefelchlorid $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} S_2Cl_2$ ist.

Die ausführliche Beschreibung dieser interessanten Körper, deren Untersuchung noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird, werde ich später geben.

Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf Jodäthylen und Propylengas;

von *Maxwell Simpson**).

In einer früheren Mittheilung **) habe ich angegeben, dafs ein Körper von der Zusammensetzung C_4H_4JCl bei der Einwirkung von Chlorjod auf Jodäthylen gebildet wird. Ich habe seitdem gefunden, dafs derselbe Körper auch bei der directen Einwirkung von Aethylengas auf Chlorjod entsteht; er läfst sich auf diese Art leicht in grofser Menge darstellen. Man braucht nur das Gas in eine wässerige Lösung des Chlorjods zu leiten, das sich unten im Gefäfse ansammelnde röthliche Oel mit verdünnter Kalilauge zu waschen und zu destilliren; das bei etwa 145° C. Uebergehende ist reines Chlorjodäthylen (Aethylenchlorojodid).

Das specif. Gewicht dieser Verbindung bei 0° ist = 2,151. Bei dem Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung wird sie zersetzt, unter Bildung von Jodkalium und Entwickelung eines mit grüner Farbe brennenden Gases, welches ohne Zweifel Chloraldehyden C_4H_3Cl ist. Diese Reaction spricht dafür, dafs die wahre Constitution dieser Verbindung durch die Formel C_4H_3Cl, HJ und nicht durch die in meiner früheren Mittheilung vorgeschlagene Formel C_4H_3J, HCl ausgedrückt ist.

Aus Glycerin dargestelltes Propylengas giebt gleichfalls, wie ich bereits angegeben habe, bei dem Einleiten in eine Lösung von Chlorjod eine ölige Verbindung. Ich fand es für die Reinigung derselben nöthig, sie im leeren Raum zu destilliren, wobei das im Anfang und am Ende der Operation

*) Proceedings of the London Royal Society XII, 278.

**) Diese Annalen CXXV, 101.

Uebergehende beseitigt wurde. Nach der Analyse dieser Verbindung kommt ihr die Formel C_6H_6JCl zu.

Chlorjodpropylen oder Propylenchlorojodid, wie diese Verbindung genannt werden kann, ist frisch dargestellt ein farbloses Oel von ätherartigem Geruch und süfsem Geschmack. Sein specif. Gewicht bei 0^0 ist = 1,932. Versucht man es unter gewöhnlichem Luftdruck zu destilliren, so erleidet es Zersetzung, wobei Jodwasserstoffsäure in grofser Menge entwickelt wird. Bei der Destillation mit alkoholischer Kalilösung giebt es Jodkalium und eine (in dem Destillat enthaltene und daraus durch Wasser abscheidbare) ölige Flüssigkeit, welche sehr flüchtig ist und mit grüner Farbe brennt; sie ist ohne Zweifel Chlorallyl C_6H_5Cl.

Der durch die Einwirkung von Chlorjod auf Propylengas, das aus Amylalkohol dargestellt war, gebildete ölige Körper liefs sich nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustand erhalten.

Die Anwendung des hier beschriebenen Verfahrens auf andere Kohlenwasserstoffe dürfte ohne Zweifel manche ähnliche Verbindungen ergeben.

Bemerkungen zu Herrn Schiff's „Beurtheilung s. g. rationeller Formeln“;

von *C. D. Braun.*

Im Junihefte dieser Annalen, Bd. CXXVI, S. 357 sieht sich Herr Hugo Schiff veranlafst, meine theoretischen Betrachtungen über die Kobaltaminbasen (diese Annalen Bd. CXXV, 193) einer Beurtheilung zu unterwerfen. — Wenn sich Herr

Schiff in manchen Punkten nicht ganz eigenthümlich auszudrücken beliebt hätte, so würde ich keine Veranlassung nehmen, noch Bemerkungen zu Herrn Schiff's Beurtheilung zu machen.

Durch meine Untersuchungen über die Kobaltaminbasen bin ich zur festen Ueberzeugung gelangt, dafs diese Verbindungen nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen keine substituirte Ammoniummolecüle sind, und dafs es nur der zu grofsen Bewunderung einiger Chemiker für das Ammonium, unter deren Zahl vorzüglich Herr Schiff zu gehören scheint, zuzuschreiben ist, wenn die Kobaltaminbasen von einigen Seiten als Ammoniumderivate angesehen werden. — Claus, Gibbs und Genth, die sich schon früher mit dem Studium der Kobaltaminbasen beschäftigt haben, kommen am Schlusse ihrer Untersuchungen bekanntlich zu der Ansicht, welche auch ich in meiner Abhandlung ausgesprochen habe : dafs eben kein substituirtes Ammonium in diesen Verbindungen anzunehmen ist.

Ohne hier weiter auf die Theorieen über die Zusammensetzung der Kobaltaminbasen einzugehen, möchte ich nur bemerken, dafs ich von *Constitutionsformeln, welche die innere Anordnung der Theile (die Atomlagerung) darstellen sollen, nicht,* wie Herr Schiff meint, gesprochen habe : der vorurtheilsfreie Leser wird auch unter den von mir (a. a. O. S. 196) gegebenen keine solche verstanden haben.

Wer jedoch unter der rationellen Formel eines Körpers einen nur zur Versinnlichung mancher Bildungsweisen und Metamorphosen dienenden Zeichencomplex versteht, und für den einen Fall dem Körper diese, in einem anderen Falle wieder jene Formel zutheilt, der macht eben wenig Ansprüche an eine rationelle Formel. Sieht man aber in letzterer möglichst unser ganzes Wissen über einen Körper repräsentirt, so erhält die rationelle Formel doch wohl einen

gröfseren Werth und in diesem Sinne wird sie zur „Constitutionsformel.“ Dafs eine solche dann die „s. g. rationelle Formel“ überflüssig macht, welche nur manche Umsetzungen erklärt, ist selbstverständlich.

Wie sich Herr Schiff das Kobalt in das Ammoniak hineingeschlüpft denkt und wie sich das Ammoniak in Ammonium zu verwandeln vermag, davon giebt uns seine vielfach interessante Arbeit: „Zur Kenntnifs metallhaltiger Ammoniumderivate“ (diese Annalen Bd. CXXIII. 1 ff.) ein deutliches Bild. Oxykobaltonium, Kobalticonium, Amikobalticonium, Diamikobalticonium, Azodiamikobalticonium, so benennt Herr Schiff die ganze Reihe der ammoniakalischen Kobaltverbindungen, die fast in keiner Beziehung mit einem „angenommenen Kobalticonium u. s. w.“ oder vermutheten Ammonium verglichen werden können. Erhitzen der Lösung des Chlorids von „Diamikobalticonium“ vermag schon dieses in schwarzes Kobaltoxyd zu zerlegen, und bringt man Natriumamalgam mit dem Chlorid zusammen, so sieht man vergeblich der Entpuppung eines Diamikobalticoniumamalgams entgegen; wenn diese Thatsache aber, wie Herr Schiff zugiebt, *Nichts* für die Annahme einer Substitution von Wasserstoff durch Kobalt oder durch Ammonium entnehmen läfst, spricht sie dann nicht dagegen?

Die ammoniakalischen Kobaltbasen bilden sich nach verschiedenen Beobachtungen schon bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kobaltoxyd. Wie läfst sich diese Thatsache nach der Kobalticoniumtheorie erklären, oder welche Formel würde diese Bildungsweise ausdrücken? Als einfachster Fall vielleicht *):

$$\mathrm{CoH_3O_3} + 5\,\mathrm{H_3N} = \left.\begin{matrix}[(2\,\mathrm{H_4N}) + \mathrm{H_4},\ \mathrm{H_3Co}]\mathrm{N_3} \\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}\ ?$$

*) Herr Schiff ist daher genöthigt $5\,\mathrm{H_3N} = [(2\,\mathrm{H_4N}) + \mathrm{H_4},\ \mathrm{H_3}]\mathrm{N_3}$ zu schreiben; für das Roseokobaltchlorid gab Weltzien (Syste-

Bezüglich des Ammoniums will ich für Herrn Schiff *) nur bemerken, dafs ich *nicht* sagen *wollte* : die Ammoniumtheorie hätte keine Erweiterung erfahren, sondern dafs unsere Kenntnisse speciell über Ammonium keine experimentelle Bestätigung gefunden haben.

Ohne der Ammoniumtheorie weiter zu nahe treten zu wollen, bemerke ich schliefslich noch, dafs die Kobalticoniumtheorie meiner Ansicht nach keine berechtigte in der Wissenschaft ist, überlasse aber dabei dem unpartheiischen Urtheile, welche der verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung der ammoniakalischen Kobaltverbindungen am Meisten Berücksichtigung verdient.

Von allen weiteren Bemerkungen abstrahire ich hier, besonders da die Redaction dieser Annalen es angemessen findet, dafs dieser Austausch von Ansichten in den Annalen abschliefse.

---

matische Zusammenstellung der organischen Verbindungen S. 20) schon 1860 die Formel :

$$N^{3}\left\{\begin{matrix} NH^{4}.H^{2} \\ NH^{4}.H^{2} \\ H^{3} \\ \hline \overset{'''}{Co}{}^{2} \end{matrix}\right\}Cl^{3},$$

welche mit der Formel $\left.\begin{matrix}[Am_{2}H_{4}, H_{3}Co]N_{3} \\ Cl_{3}\end{matrix}\right\}$ identisch zu sein scheint.

*) Fragen, wie die auf S. 359 a. a. O., „haben es Ampère und Berzelius u. s. w.“ glaube ich unberücksichtigt lassen zu dürfen.

Berichtigungen zu Bd. CXXVI.

S. 346 Zeile 3 von unten ist einzuschalten : „*den Fahlerzen*“.

S. 353 Zeile 12 v. o. ist zu lesen „*Sulfitammon*“ *statt* „Sulfatammon“.

S. 354 Zeile 10 v. u. ist einzuschalten : „*Schwefel gelöst enthaltendes*“ Schwefelammonium.

Ausgegeben am 22. August 1863.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXXVIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1863.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1863.

Inhaltsanzeige des CXXVIII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVIII. Bandes erstes Heft.

Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen;

von *Johannes Wislicenus.*

In der Einleitung zu der ersten Mittheilung meiner Untersuchungen zur Geschichte der Milchsäure *) führte ich aus, wie aus Gründen des chemischen Verhaltens sowohl, als der Entstehung der Milchsäure durch Oxydation des Propylenglycols sich für dieselbe die Constitutionsformel

$$\left.\begin{array}{l} \overset{''}{C}O \\ \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C_2}H_4 \\ H \end{array}\right\} O \\ \quad\; H \end{array}\right\} O$$

empfehle. Als Hauptstützen dieser Ansicht erwähnte ich (S. 48) einiger noch nicht vollendeter synthetischer Arbeiten, deren Mittheilung jetzt in Nachstehendem erfolgt. Wie ich vermuthete, haben dieselben nicht nur zu einer strengeren Begründung der vorgeschlagenen Constitutionsformel, sondern auch, wie ich glaube, zur Aufklärung des Verhältnisses zwischen der sogenannten gewöhnlichen, durch Gährung erzeugten, und der Para-Milchsäure geführt.

---

*) Diese Annalen CXXV, 41.

3. *Synthese der Aethylenmilchsäure.*

Der zu obiger Constitutionsformel leitende Gedankengang brachte es mit sich, dafs ich zum Ausgangspunkte meiner ersten synthetischen Arbeiten das Aethylen wählte. Wir kennen schon mehrere Derivate desselben, in welchen das unvollkommene Molecul $\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$, d. h. Aethylen, welches zur Hälfte seines Affinitätswerthes im Sinne des Wassertypus neutralisirt ist, mit dem Wirkungswerthe eines monaffinen Alkoholradicales angenommen werden darf. Am Augenfälligsten ist diefs der Fall im „Glycol-Monochlorhydrin" oder „einfach-salzsauren Glycoläther" von **Wurtz**. Dieser Körper verhält sich in einigen seiner Reactionen wie das Chlorür eines einäquivalentigen Alkoholradicales $C_2H_5\Theta$; auch seine Entstehung aus Aethylenglycol und Salzsäure *) oder Halbchlorschwefel **), welche der Bildung des Chloräthyls aus Aethylalkohol analog vor sich geht, weist darauf hin :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\right) \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\right) \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Eine der Umwandlungen, welche es als Chlorür eines monaffinen Alkoholradicales erleidet, ist die mit Ammoniak, wobei die von **Wurtz** entdeckten „Oxyäthylenaminbasen" ***) entstehen. Das Radical $\left(\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\right)$ wird hier dem Wasserstoff des Ammoniaks gerade so substituirt, wie das Aethyl bei der Einwirkung von Chloräthyl oder Jodäthyl auf Ammoniak :

---

*) **Wurtz**, diese Annalen CX, 125.

) **Carius, diese Annalen CXXIV, 257.

***) Diese Annalen CXXI, 228.

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ Cl \end{array}\right\} + NH_3 = N\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ H \; . \; HCl \\ H \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{r} \left(\begin{array}{l} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{array}\Big\} \Theta \right) \\ Cl \end{array}\right\} + NH_3 = N\left\{\begin{array}{l} \left(\begin{array}{l} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{array}\Big\} \Theta \right) \\ H \\ H \end{array}\right. . \; HCl \text{ u. s. w.}$$

Dafs sich in anderen Fällen das Glycolchlorhydrin anders verhält, hat seinen Grund einfach darin, dafs jenes nähere Radical, das unvollkommene Molecul „Aethylenmonhydrat", von der diaffinen Natur des darin enthaltenen Aethylens abhängig, selbst wieder gewissermafsen einen einäquivalentigen Alkohol repräsentirt.

Dasselbe Radical $\left.\begin{array}{l} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{array}\right\} \Theta$ mufs endlich in der Glycolschwefelsäure angenommen werden, will man ihrer Analogie mit der Aethylschwefelsäure in der Formel Ausdruck geben :

$$\left.\begin{array}{l} \overset{''}{S\Theta_2} \\ C_2H_5 \; . \; H \end{array}\right\} \Theta_2 \text{ Aethylschwefelsäure.} \qquad \left.\begin{array}{l} \overset{''}{S\Theta_2} \\ \left(\begin{array}{l} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{array}\Big\} \Theta \right) . \; H \end{array}\right\} \Theta_2 \text{ Glycolschwefelsäure.}$$

Ist nun in einer der beiden Milchsäuren das Radical Aethylenmonhydrat eben so mit Carbonyl vereinigt, wie das Aethyl im Radicale der Propionsäure, so sollte die erstere, wie Propionsäure aus Cyanäthyl, durch Kochen eines, dem „Glycolchlorhydrin" (oder bezeichnender *Aethylenmonhydratchlorür*) entsprechenden Cyanürs mit Alkalien oder starken Säuren gebildet werden können :

$$\left.\begin{array}{l} CN \\ C_2H_5 \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l} K \\ H \end{array}\right\} \Theta + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} \Theta = \left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C\Theta} \\ C_2H_5 \end{array}\right) \\ K \end{array}\right\} \Theta + NH_3$$

$$\left.\begin{array}{l} CN \\ \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{array}\right\} \Theta \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l} K \\ H \end{array}\right\} \Theta + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} \Theta = \left.\begin{array}{r} \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C\Theta} \\ \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{array}\right\} \Theta \end{array}\right) \\ K \end{array}\right\} \Theta + NH_3.$$

Es galt zunächst, das noch unbekannte *Aethylenmonhydratcyanür* darzustellen. Auch hier gaben die Analogieen der Aethylenderivate mit denen der gewöhnlichen Alkohole den Weg an die Hand.

Erhitzt man Aethylenmonhydratchlorür mit einem Molecul reinen Cyankaliums im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100°, so tritt bald starke Bräunung ein. Dieselbe rührt von in grofser Menge entstehenden, die Ausbeute an dem gesuchten Cyanür daher auf ein sehr geringes Mafs herabdrückenden secundären Zersetzungsproducten her. In fünf Stunden ist das angewendete Cyankalium bis auf eine geringe Spur in Chlorkalium umgewandelt. Augenscheinlich ganz eben so und mit demselben ungünstigen Erfolge verläuft der Procefs, wenn dem Röhreninhalte noch absoluter Alkohol in wechselnden Mengen hinzugefügt wird.

Beim Oeffnen des abgekühlten Glasrohres macht sich, wenn das Aethylenmonhydratchlorür vollkommen neutral war, keine Spannung bemerklich, obgleich der Geruch nach Blausäure deutlich wahrzunehmen ist. Absoluter Alkohol löst den gröfsten Theil der organischen Bestandtheile des Röhreninhaltes auf, während Chlorkalium mit einer braunen zähen Substanz zurückbleibt. Die Lösung hinterläfst nach dem Verdunsten im Wasserbade einen braunen Syrup, der bei öfterem Lösen in wenig absolutem Alkohol unter Rücklassung eines ähnlichen braunen, zähflockigen Körpers nach und nach hellgelb wird. Durch wiederholte Auflösung in Aether-Alkohol und Eindampfen wurde endlich eine im Vergleich zu der angewendeten Menge des Aethylenmonhydratchlorürs geringe Quantität eines hellgelben Syrups erhalten, welcher sich nicht weiter entfärben liefs.

Dieser Syrup ist das *Aethylenmonhydratcyanür* in möglichst reinem Zustande. Bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, riecht er beim Erwärmen deutlich nach gebratenen

Zwiebeln und entwickelt beim Kochen mit Alkalilösungen Ammoniak. Mehrfach angestellte Analysen blieben ohne genügend genaue Resultate, da ich versucht hatte, die Verbindung durch Erhitzen im Wasserbade und unter der Luftpumpe von flüchtigeren Beimengungen zu befreien. Die Stickstoffbestimmungen lieferten dabei regelmäfsig um 3 bis 4 pC. zu niedrige Zahlen. Beim Erhitzen auf 110 bis 120^0 nahm die vorher im Vacuum getrocknete Substanz regelmäfsig noch an Gewicht ab, dabei aber färbte sie sich jedesmal bald braun und zuletzt blieb nur wenig zurück. Ich schliefse daraus auf wenigstens theilweise unzersetzte Verflüchtigung des Cyanürs. Durch Destillation dasselbe zu reinigen ist aber unmöglich, da es vor dem Beginn des Siedens sich regelmäfsig schwärzte und vollkommen zersetzte.

Einmal indessen erhielt ich ein nahezu passendes analytisches Resultat, als der im Vacuum möglichst ausgetrocknete Syrup im Luftbade nur so lange auf 110^0 erhitzt worden war, bis er sich eben schwach zu bräunen begann.

0,1482 Grm. gaben, im zugeschmolzenen Glasrohre mit einem Ueberschufs von starker ammoniakfreier Salzsäure zwölf Stunden lang auf 100^0 erhitzt, beim Vermischen der resultirenden, im Wasserbade stark eingeengten Flüssigkeit mit Platinchlorid einen Niederschlag von Platinsalmiak, welcher auf gewöhnliche Weise abgeschieden und durch Glühen in Platin verwandelt wurde. Die Menge des letzteren betrug 0,2100 Grm., woraus sich ein Stickstoffgehalt von 0,029697 Grm. oder 20,04 pC. berechnet. Als die abfiltrirte Flüssigkeit darauf noch einmal mehrere Stunden lang im Glasrohre mit Salzsäure erhitzt wurde, entstand kein Platinsalmiak mehr. Nach der Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{CN} & \\ \Theta_2\mathrm{H}_4 & \Theta \\ \mathrm{H} & \end{matrix}\right\}$ berechnet sich der Stickstoffgehalt zu 19,72 pC.

Liefert diese Analyse für sich allein auch nicht einen erschöpfenden Beweis dafür, dafs der vorliegende Körper der vermuthete ist, so läfst das weitere Verhalten desselben doch keinen Zweifel daran übrig.

Das Aethylenmonhydratcyanür kann übrigens mit denselben Eigenschaften erhalten werden, wenn man Baryum-Aethylenmonhydratsulfat (glycolschwefelsauren Baryt) mit Cyankalium innig mengt, mit etwas Alkohol befeuchtet und das Gemisch in einem Kölbchen im Oelbade einige Stunden auf 140 bis 150^0 erhitzt, die braune Masse mit absolutem Alkohol auszieht und den gelösten Syrup wie vorhin angegeben reinigt.

Das Aethylenmonhydratcyanür kann also, entsprechend den Cyanüren monaffiner Alkoholradicale, nach den beiden Gleichungen

$$\left.\begin{array}{c}Cl\\ \left.\begin{array}{c}\overset{''}{C_2}H_4\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{c}CN\\ K\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{c}CN\\ \left.\begin{array}{c}\overset{''}{C_2}H_4\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{c}Cl\\ K\end{array}\right\}$$

$$2\left(\left.\begin{array}{c}\overset{''}{S\Theta_2}\\ \left.\begin{array}{c}\overset{''}{C_2}H_4\\ H\end{array}\right\}\Theta \,.\, Ba\end{array}\right\}\Theta_2\right) + 2\left.\begin{array}{c}CN\\ K\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{c}\overset{''}{S\Theta_2}\\ K_2\end{array}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{array}{c}\overset{''}{S\Theta_2}\\ Ba_2\end{array}\right\}\Theta_2 + 2\left(\left.\begin{array}{c}CN\\ \left.\begin{array}{c}\overset{''}{C_2}H_4\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}\right)$$

entstehen.

Beim Kochen des Aethylenmonhydratcyanürs mit Alkalilösung entwickelt sich Ammoniak in grofsen Mengen. Ich setzte dieselbe (Natronlauge) immer nur in geringer Menge auf einmal hinzu, da ein sofort angewendeter Ueberschufs die Ausbeute stark zu verringern scheint. Sobald die Ammoniakentwickelung beim Kochen verschwand, wurde eine neue Portion hinzugefügt und damit fortgefahren, bis ein weiterer Zusatz kein Ammoniak mehr frei werden liefs. Der Ueberschufs an Natron wurde darauf durch Kohlensäure neutralisirt, die Flüssigkeit im Wasserbade möglichst zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausge-

zogen. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb ein gelbliches, amorphes, leicht zerfliefsliches Natronsalz, welches nur schwer ausgetrocknet werden konnte und dann eine gummiartige, spröde Masse bildete.

Dieser dem Natriumlactat äufserlich durchaus ähnliche Körper wurde durch mäfsig concentrirte Salzsäure in möglichst geringem Ueberschusse zersetzt und die Flüssigkeit im Wasserbade verdampft. Der Rückstand gab an Aether die nicht flüchtige Säure ab. Er wurde so oft damit geschüttelt, bis eine saure Reaction nicht mehr bemerkbar wurde. Der Aether wurde abdestillirt, die syrupförmige Säure zur Entfernung noch vorhandener Salzsäure mit einer zu diesem Zwecke mehr als hinreichenden Menge Silbercarbonates und Wasser gekocht, die filtrirte Flüssigkeit darauf durch Schwefelwasserstoff entsilbert und endlich von Neuem zur Syrupconsistenz verdunstet.

Die erhaltene Säure hatte alle Eigenschaften der Milchsäure. Bei 100^0 möglichst concentrirt, war sie in der Kälte schwer flüssig, leichter beim Erwärmen. Sie war von hellgelber Farbe, mischte sich mit Wasser, Alkohol und Aether, reagirte stark sauer und schmeckte ganz wie Milchsäure.

Bei 130 bis 150^0 verlor sie Wasser und verwandelte sich in eine gleichfalls amorphe, in der Kälte höchst zähe, in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol lösliche Masse, welche bei langem Zusammenstehen mit Wasser, unter Wiederhervortreten der sauren Reaction, von diesem von Neuem aufgenommen wurde. Der Versuch konnte vorläufig nur mit so geringer Menge ausgeführt werden, dafs ein näheres Studium der auf diese Weise regenerirten Säure und ihrer Salze unmöglich war.

Die ursprüngliche Säure wurde durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz verwandelt und die Lösung desselben im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand war in der

Kälte fast syrupdick, enthielt aber eine gewisse Menge kleiner Krystalle von den characteristischen Formen des Zinklactates. Beim Uebergiefsen mit absolutem Alkohol löste sich die Masse fast vollkommen. Ein geringer weifser Rückstand wurde abgeschieden und aus Wasser umkrystallisirt; er schofs wieder in der Gestalt des Zinklactates an. Von kaltem Wasser gebrauchte er eine verhältnifsmäfsig grofse Menge, von heifsem Wasser viel weniger zur Lösung. Bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff und nachherigem Verdunsten blieb etwa ein Tropfen einer Säure von allen Eigenschaften der Milchsäure zurück.

Auch das in Alkohol lösliche Zinksalz schied sich aus der heifsen concentrirten Lösung ganz in den Formen des Zinklactates ab *). Die Krystalle waren sehr zerbrechlich, so dafs die Lösung anfangs breiartig erschien. Nach und nach krystallisirte Alles. Das Salz löste sich in Wasser und Alkohol sehr leicht auf und krystallisirte immer wieder unter denselben Erscheinungen. Durch öfteres Umkrystallisiren und Abpressen wurde es fast weifs erhalten.

Nachdem es an der Luft vollkommen getrocknet war wurde es im Luftbade auf 110° erhitzt. Das Wasser entwich aufserordentlich langsam, so dafs das vollständige Austrocknen mehrere Tage in Anspruch nahm. Zwischen 130 und 150° wurde das Salz weich und färbte sich unter beginnender Zersetzung stark gelb.

I. 0,2249 Grm. des lufttrockenen Salzes wogen nach dem Austrocknen bei 110° noch 0,1964 Grm. 0,0285 Grm. Wasser waren also weggegangen.

II. 0,2236 Grm. verloren 0,0284 Grm. Wasser.

III. 0,1964 Grm. trockenes Salz hinterliefsen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0660 Grm. Zinkoxyd (0[illegible]2963 Grm. Zink).

---

*) Funcke, Physiol. Atlas, Tafel 1, Fig. 5.

IV. 0,1952 Grm. lieferten beim Verbrennen im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome 0,0688 Grm. Wasser (0,007644 Grm. Wasserstoff), 0,2140 Grm. Kohlensäure (0,058363 Grm. Kohlenstoff) und 0,0652 Grm. Zinkoxyd (0,052321 Grm. Zink).

Diese Zahlen characterisiren, in Uebereinstimmung mit den sonstigen Eigenschaften des vorliegenden Salzes, dasselbe als *Zinkparalactat.*

	berechnet		gefunden	
			III.	IV.
C_3	36	29,63	—	29,90
H_5	5	4,11	—	3,92
Zn	32,5	26,75	26,97	26,80
O_3	48	39,51	—	39,38
	121,5	100,00		100,00.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$C_3H_5ZnO_3$	121,5	87,10	87,33	87,30
H_2O	18,0	12,90	12,67	12,70
	139,5	100,00	100,00	100,00.

Auch das Kalksalz, welches in kleiner Menge durch Sättigung der freien Säure mit Kalkspath dargestellt wurde, zeigte die krystallographischen Eigenschaften des Calciumparalactates. Die erhaltene Quantität reichte zu einer Analyse nicht hin.

Gern hätte ich noch weitere Versuche zur Bestätigung der Identität der Aethylenmilchsäure mit der Fleischmilchsäure angestellt — die geringe Ausbeute aber bot mir bisher nicht das nöthige Material dazu dar. Ich habe die Synthese mehrmals unter Anwendung von jedesmal 20 Grm. Aethylenmonhydratchlorür wiederholt, habe aber niemals mehr als etwa 1 Grm. des Zinkparalactates erhalten, von welcher unbedeutenden Menge durch das Umkrystallisiren immer noch etwas verloren ging. In den meisten Fällen blieb das Resultat sogar noch hinter dem angegebenen zurück, wie auch das

Verfahren modificirt werden mochte. Die zähen gelbbraunen Körper bildeten der Quantität nach stets die bei weitem gröfste Menge der Producte der Einwirkung von Aethylenmonhydratchlorür auf Cyankalium, wozu noch kommt, dafs auch bei der Behandlung des Cyanürs mit Alkali Nebenzersetzungen stattzufinden scheinen, namentlich wenn letzteres von vornherein im Ueberschusse angewendet wird.

Auch das Verhältnifs zwischen der Ausbeute an Zinklactat und Paralactat ist kein constantes, wenn schon in allen Fällen die Menge des ersteren die weitaus geringere ist.

Wie ich bisher nicht dazu gelangen konnte, so weit Herr des Processes zu werden, dafs ich reichlichere Ausbeute erhalten hätte, so bin ich auch nicht im Stande, die Bildung geringer Mengen von gewöhnlichem Zinklactat neben Paralactat schon jetzt genügend zu erklären. Durch den in Nachfolgendem gelieferten Beweis des Entstehens der gewöhnlichen Milchsäure aus Aldehyd auf analogem Wege ist dieselbe indefs nicht ganz unverständlich. Ich erinnere nur daran, dafs Wurtz *) gezeigt hat, wie aus Aethylenglycol durch Einwirkung von Reagentien, welche Alkohol in Aether verwandeln, nicht Aethylenoxyd, sondern Aldehyd entsteht. Welche Umstände in unserem Falle indessen die Umwandlung des Aethylenmonhydratcyanürs oder der Aethylenmilchsäure in Aldehydmilchsäure bewirkten, vermag ich nicht anzugeben.

Mit dem in Vorstehendem gelieferten Nachweise, dafs die Paramilchsäure ohne Zweifel Aethylen enthält, ist übrigens nur der Anfang zu einer Reihe eingehenderer Studien über die Natur dieses chemisch und physiologisch so interessanten Körpers gemacht. Das chemische Verhalten desselben ist, im Vergleich zu unseren Kenntnissen über das der Gährungs-

*) Diese Annalen CVIII, 86.

milchsäure, noch kaum bekannt; der Grund davon liegt in der schwierigen und kostspieligen Bereitungsweise. Leider mufs ich gestehen, dafs die synthetische Darstellung in Umständlichkeit und geringer Ausbeute die aus der Fleischflüssigkeit noch zu übertreffen scheint. Ich werde indefs nicht unterlassen, nach neuen, vortheilhafteren Methoden ihrer Gewinnung zu suchen und habe die Vorbereitungen dazu bereits begonnen. Die Fähigkeit des Aethylenoxydes, sich mit Wasserstoffsäuren direct zu vereinigen, macht es denkbar, dafs sich das Aethylenmonhydratcyanür vielleicht vortheilhaft durch directe Verbindung von Aethylenoxyd mit Blausäure erhalten läfst. Ich hoffe, in nicht langer Zeit weitere Mittheilungen in dieser Richtung machen zu können.

4. *Synthese der gewöhnlichen Milchsäure.*

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung erscheint es sofort in hohem Grade wahrscheinlich, dafs die gewöhnliche Milchsäure an der Stelle des Aethylens in der Paramilchsäure die Gruppe C_2H_4 aus dem Aldehyd, das sogenannte Aethyliden, enthält. Schon im Jahre 1850 hatte ja Strecker *) die gewöhnliche Milchsäure aus dem Aldehyd, allerdings durch Vermittlung des Alanins, synthetisch dargestellt, nachdem im Jahre vorher Engelhardt **) nachgewiesen hatte, dafs sie bei der trockenen Destillation grofse Mengen von Aldehyd entstehen läfst, welchen kurz zuvor auch Städeler ***) bei Destillation des [illegible]noxydulsalzes mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure erhalten hatte. Schon Strecker erklärt in der angeführten Arbeit die Milch-

*) Diese Annalen LXXV, 27.

**) Ebendaselbst LXX, 241.

***) Ebendaselbst LXIX, 333.

säure defshalb als ein Paarungsproduct von Ameisensäure mit Aldehyd.

Zur vollkommenen Entscheidung der Frage nach der Constitution der gewöhnlichen Milchsäure können indessen nur Versuche führen, durch welche der Nachweis geliefert wird, dafs sie aus Aldehyd auf analogem Wege, wie früher die Paramilchsäure aus Aethylenderivaten, synthetisch erzeugt werden kann.

Ein Aethylidenmonhydratchlorür, welches isomer mit dem Aethylenmonhydratchlorür wäre, ist bisher nicht bekannt geworden. Meine Versuche, ein solches zu gewinnen, haben nicht zum Ziele geführt, wenigstens ist es mir nicht gelungen einen solchen Körper zu isoliren. Es bilden sich allerdings bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aldehyd unter verschiedenen Umständen noch andere als die von Wurtz, Lieben und Geuther und Cartmell entdeckten Derivate, welche sich indessen alle durch ungemeine Veränderlichkeit auszeichnen. Ich habe die betreffenden Versuche vorläufig unbeendigt gelassen und zunächst die bekannten, leichter rein herzustellenden, aus Aldehyd abgeleiteten Körper zu Ausgangspunkten meiner synthetischen Arbeiten gewählt.

Der von Wurtz und Frapolli *) bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Aldehyd mit absolutem Alkohol entdeckte Körper C_4H_9OCl kann unter Annahme des zweiaffinen Radicales C_2H_4 durch die Formel :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2''H_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\\ \qquad Cl\end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt und als *Aethylidenmonäthyloxydchlorür* bezeichnet werden. Verhält sich dasselbe wie andere Alkoholradical-

*) Diese Annalen CVIII, 223.

chlorüre, so mufs sich das Chloratom gegen Cyan austauschen lassen; das dann entstehende Cyanür sollte sich ferner beim Kochen mit ätzenden Alkalien oder Säuren in eine, mit der Aethylomilchsäure von Wurtz isomere oder identische Säure verwandeln lassen:

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{\Theta N} \\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\mathrm{\Theta_2H_4}} \\ \mathrm{\Theta_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\right\} + \mathrm{KH\Theta} + \mathrm{H_2\Theta} = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{\mathrm{\Theta\Theta}} \\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\mathrm{\Theta_2H_4}} \\ \mathrm{\Theta_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\right) \\ \mathrm{K} \end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{NH_3}.$$

Das durch wiederholte Destillation gereinigte *Aethyliden-monäthyloxydchlorür* wurde mit einem Molecul reinem pulverigem Cyankalium in Glasröhren eingeschmolzen und dieselben einige Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt färbte sich stets nach kurzer Zeit dunkelbraun; beim Oeffnen der Röhren nach dem Erkalten machte sich nur ein schwacher Druck bemerkbar. Blausäuregeruch konnte nicht wahrgenommen werden, dagegen verschwand derjenige der ursprünglichen Flüssigkeit nie ganz vollständig. Augenscheinlich auf dieselbe Weise verlief der Procefs, wenn das Aethylidenmonäthyloxydchlorür mit absolutem Alkohol vermischt zur Anwendung kam.

Der neutral reagirende Röhreninhalt wurde stets mit einer gröfseren Menge absoluten Alkohols vermischt und die Flüssigkeit von dem Salzrückstande abfiltrirt. Letzterer bestand vorwiegend aus Chlorkalium, indessen war stets noch etwas Cyankalium unverändert geblieben. Die alkoholische Lösung hinterliefs beim Verdunsten einen dunkelbraunen Syrup, aus welchem durch Wasser nur wenig gelöst wurde. Der gröfste Theil blieb als zähe, braune Masse zurück.

Eine Probe der Lösung des Verdunstungsrückstandes in wenig absolutem Alkohol entwickelte beim Kochen mit Alkalilaugen reichlich Ammoniak, wobei gleichzeitig der durch Erwärmen von reinem Aldehyd mit Alkalihydrat auftretende

characteristische zimmtartige Geruch sich sehr stark bemerkbar machte.

Das erwartete Cyanür $\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\overset{''}{C_2}H_4\\ C_2H_5\end{array}\right\}O\\ CN\end{array}\right\}$ aus der braunen Masse in reinem Zustande abzuscheiden, gelang mir auf keine Weise: weder durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, noch durch Destillation.

Wurde der ursprüngliche, nach dem Zusatz von Alkohol filtrirte Röhreninhalt in einer Retorte vorsichtig erhitzt, so ging zwischen 75 und 85° Alkohol über, der schwach nach Blausäure und Aldehyd roch und geringe saure Reaction zeigte. Von 85 bis 95° destillirte eine zimmtartig riechende, mit Wasser vollkommen mischbare Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak entwickelte. Ueber 95° trat, zuerst schwach, Ammoniak, am Geruch deutlich erkennbar, auf; die übergegangene Flüssigkeit reagirte stark alkalisch und liefs bei der Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Gasstabes dicke weifse Nebel entstehen. Bei 150° blieb ein zäher harzartiger brauner Rückstand, welcher im Vergleich zu dem angewendeten Aldehyd bei Weitem die Hauptmenge der Producte ausmachte und bei höherer Temperatur unter Verkohlung empyreumatische Dämpfe ausstiefs. Im Retortenhalse zeigte sich nach dem Erkalten eine sehr geringe Krystallisation von langen farblosen Nadeln, welche indessen aus den Destillaten nicht zu erhalten waren. Die zwischen 95 und 150° übergegangene Fraction hinterliefs beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure einen gelblichen Syrup, der beim Erwärmen mit concentrirter Kalilösung nur Spuren von Ammoniak entwickelte.

Alle angeführten Erscheinungen deuten darauf hin, dafs während des Erhitzens das erwartete Cyanür, wenn überhaupt vorhanden, zersetzt wird. Ich habe defshalb die noch dazu

nur in unbedeutenden Mengen erhältlichen Destillate nicht weiter untersucht, sondern schritt sofort zur Behandlung des nach dem Verdampfen der ursprünglichen Lösung im Wasserbade erhaltenen und in wenig absolutem Alkohol wieder aufgenommenen Gemisches mit wässeriger alkoholischer Kalilösung. Dieselbe wurde nach und nach unter fortwährendem Sieden der Flüssigkeit hinzugefügt, bis ein neuer Zusatz kein Ammoniak mehr frei werden liefs. Die entwickelten Dämpfe wurden in Salzsäure aufgefangen. Platinchlorid brachte einen gelblichen Niederschlag hervor, der vollkommen abgeschieden und durch Bestimmung des Platins geprüft wurde. Er wies sich als reiner Platinsalmiak aus.

Nachdem die Reaction beendet war, wurde der geringe Alkaliüberschufs durch Kohlensäure gesättigt, die wässerige Lösung von reichlich abgeschiedenem braunem Harz abgegossen, filtrirt und im Wasserbade möglichst zur Trockne verdunstet. Der Rückstand gab an absoluten Alkohol ein syrupartiges, stark hygroscopisches Kaliumsalz ab. Dasselbe wurde in alkoholischer Lösung mit durch das gleiche Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die vom Kaliumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit durch Schütteln mit etwas Kalkbrei neutralisirt, durch eingeleitete Kohlensäure alles Calciumhydrat in Carbonat verwandelt und die filtrirte neutrale Flüssigkeit im Wasserbade stark eingedampft. Im Vacuum krystallisirte sie wie Calciumlactat in rundlichen Warzen. Eine Kalkbestimmung zeigte, dafs sie keineswegs aus Calciumäthylolactat bestand, indem der Gehalt an beim Verbrennen und heftigem Glühen zurückbleibenden Calciumoxyd dem des Calciumlactates sehr nahe kam. Es wurden nämlich etwa 17 pC. Calcium erhalten, während Calciumäthylolactat nur 14,6 pC. verlangt, wogegen sich aus der Formel des Calciumlactates 18,35 pC. Calcium berechnen.

Um etwa vorhandene Aethylomilchsäure und Milchsäure von einander zu trennen, wurde die wässerige Lösung des Salzes durch Oxalsäure so genau wie möglich ausgefällt, das saure Filtrat kochend mit Zinkcarbonat neutralisirt und die Zinksalzlösung im Wasserbade verdunstet. Der gröfste Theil krystallisirte; doch war die feste Masse von einem gelblichen Syrup durchtränkt, welcher sich in absolutem Alkohol leicht lösen liefs. Ein schneeweifses krystallinisches Salz blieb zurück; es wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt, abgeprefst und an der Luft getrocknet. Krystallform, Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnifs waren die des gewöhnlichen *Zinklactates*.

I. 0,3371 Grm. verloren in kurzer Zeit beim Erhitzen auf 100° all ihr Krystallwasser. Die Menge desselben betrug 0,0615 Grm.

II. 0,2300 Grm. des trockenen Salzes hinterliefsen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0766 Grm. Zinkoxyd (0,061469 Grm. Zink).

III. 0,1601 Grm. einer anderen Portion der getrockneten Substanz gaben 0,0604 Grm. Wasser (0,006711 Grm. Wasserstoff), 0,1734 Grm. Kohlensäure (0,047291 Grm. Kohlenstoff) und 0,0534 Grm. Zinkoxyd (0,042852 Grm. Zink).

	berechnet	gefunden	
		II.	III.
C_3	29,63	—	29,54
H_5	4,11	—	4,19
Zn	26,75	26,73	26,77
Θ_3	39,51	—	39,50
	100,00		100,00

	berechnet		gefunden
			I.
$2\,\mathrm{C}_3\mathrm{H}_5\mathrm{Zn}\Theta_3$	243	81,82	81,76
$3\,\mathrm{H}_2\Theta$	54	18,18	18,24
	297	100,00	100,00.

Das Löslichkeitsverhältnifs wurde für Wasser von 15° wie 1 : 51,76 gefunden.

Auffallenderweise macht das gewöhnliche Zinklactat bei Weitem die Hauptmenge der erhaltenen Salze aus; aus je 20 Grm. des Aethylidenmonäthyloxydchlorürs wurden durchschnittlich 2 Grm. desselben erhalten, während das syrupförmige, in absolutem Alkohol lösliche Zinksalz kaum 0,5 Grm. wog.

Um eine zur Untersuchung hinreichende Menge des amorphen Salzes zu gewinnen, wiederholte ich den ganzen Procefs der Darstellung mehrere Male, gegen früher nur mit dem Unterschiede, dafs das zuvörderst gewonnene Kalisalz nicht zuerst in Kalksalz verwandelt, die Säuren vielmehr durch Zersetzung mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Verdunsten desselben abgeschieden wurden. Durch Silbercarbonat lies sich die noch vorhandene Chlorwasserstoffsäure, durch Schwefelwasserstoff der Silberüberschufs entfernen. Das Säuregemisch wurde dann durch Kochen mit Zinkcarbonat in Zinksalze verwandelt und diese durch absoluten Alkohol getrennt. Nebenher zeigte sich, dafs die Ausbeute sehr bedeutenden Schwankungen unterworfen war und das oben angeführte Verhältnifs nie übertraf. Ein Zusatz von absolutem Alkohol zu dem Röhreninhalte vor der Erhitzung erwies sich im Allgemeinen weit vortheilhafter, als wenn nur Aethylidenmonäthyloxydchlorür auf Cyankalium einwirkte.

Als etwa 2,5 Grm. des syrupförmigen Zinksalzes vorhanden waren, wurde dasselbe durch wiederholtes Lösen in möglichst wenig absolutem Alkohol und Wiederverdunsten so weit es irgend anging von den letzten Spuren Zinklactates gereinigt, in wässeriger Lösung darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Filtriren die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. Die Säure, welche mit den Wasserdämpfen in geringer Menge überging, blieb als ein gelblicher Syrup zurück. Bei höherer Temperatur verflüchtigte

sich eine Probe zum grofsen Theile; indessen blieb stets ein starker, braun gefärbter Rückstand. Die wässerige Lösung der Säure wurde nun mit chemisch-reinem Calciumcarbonat gesättigt, verdunstet und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt das Calciumsalz ganz ähnlich dem Calciumäthylolactat von A. Wurtz *), welches des Vergleichs wegen besonders dargestellt worden war. Leider ergaben indessen auch jetzt die Elementaranalysen nicht die erwarteten Resultate. Der Gehalt an Calcium war zwar niedriger, der an Kohlenstoff und Wasserstoff etwas höher als in dem früheren Calciumsalzgemisch (so war z. B. der Calciumgehalt auf 16 pC. herabgedrückt worden, während sich für Calciumäthylolactat 14,60 pC. berechnen), indessen blieben die gewonnenen Zahlenresultate noch immer zwischen den für Calciumlactat und Calciumäthylolactat berechneten Werthen. Durch diese Versuche war das geringe Material vollkommen aufgezehrt worden, ohne dafs ich im Stande bin, die Frage, ob Aethylomilchsäure gebildet wird, oder nicht, zu beantworten. Dieselbe mufs späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

Wie aber soll das unzweifelhafte Factum, dafs bei dem beschriebenen Verfahren anstatt der erwarteten Aethylomilchsäure weitaus vorwiegend gewöhnliche Milchsäure entsteht, erklärt werden? Ich mufs gestehen, dafs mir eine volle Einsicht in die stattfindenden Vorgänge noch fehlt. Liefse sich Aethylomilchsäure durch kochende Alkalilauge in Milchsäure und Alkohol zersetzen, so läge das Verständnifs auf der Hand; da dem aber durchaus nicht so ist, kann die Ursache nicht wohl in die Periode der Umwandlung des Cyanürs in Säure verlegt werden. Eher denkbar wäre es, dafs der bei der Einwirkung des Chlorürs auf Cyankalium gegenwärtige

*) Diese Annalen CXVIII, 326; Ann. chim. phys. LIX, 174.

Alkohol anstatt des Aethylidenmonäthyloxydcyanürs die vorwiegende Bildung von Aethylidenmonhydratcyanür nach folgender Gleichung veranlafste :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ CN\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\\ CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}.$$

Die Entstehung von Aether habe ich indessen nicht beobachtet, wobei allerdings in Betracht zu ziehen ist, dafs der Geruch desselben jedenfalls durch den weit intensiveren der zersetzten Aldehydderivate verdeckt sein müfste, da seine Menge nur eine geringe sein konnte. Bei Abwesenheit des Alkohols entstand freilich, wenn auch in weit schwächerem Grade, gewöhnliche Milchsäure, und danach scheint auch die vorstehende Annahme verwerflich. Immerhin ist wohl zu bedenken, dafs das Aethylidenmonäthyloxydchlorür eine höchst veränderliche Substanz ist, welche sich sogar in reinem Zustande in luftfreien zugeschmolzenen Glasröhren bald unter Schwärzung zersetzt. Aus allen angestellten Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dafs in jedem Falle secundäre Processe in bedeutender Ausdehnung stattfinden. Dieselben klar zu durchschauen ist jedenfalls eine aufserordentlich schwierige Aufgabe, weil die Producte, namentlich die harzartigen Abscheidungen, nur schwer zu trennen und zu reinigen sind.

Da es mir vorläufig nur darauf ankam, den Nachweis zu führen, dafs die gewöhnliche Milchsäure die Atomgruppe C_2H_4 aus dem Aldehyd enthält, so hielt ich mich nicht länger bei einer sicher langwierigen und wenig erquicklichen Durchsuchung jener secundären Zersetzungsproducte auf. Das Factum der Milchsäurebildung auf synthetischem Wege aus Aldehyd war ja mit Hülfe einer anderen Methode, als der von Strecker, gewonnen.

Ich verkenne jedoch durchaus nicht, dafs der Schlufs, durch vorstehende Beobachtungen in der gewöhnlichen Milchsäure das Vorhandensein des Aethylidens *zweifellos* nachgewiesen zu haben, noch zu wenig begründet sein würde. Die studirten Vorgänge entbehren noch der glatten Durchführung und des erwarteten Resultates, so dafs die geäufserte Vermuthung schlagender begründet werden mufs, wenn sie vollen Anspruch auf Geltung machen will.

Lieben's „*Aethylidenoxychlorür*" *) konnte vielleicht einen Ausgangspunkt zu glatteren Synthesen darbieten. Liefse sich der Chlorgehalt desselben gegen Cyan austauschen und das neue Cyanür in der gleichen Weise wie früher durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren zersetzen, so könnte daraus ein Körper von der Zusammensetzung der sogenannten wasserfreien Milchsäure, vielleicht diese selbst, entstehen :

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{C_2''H_4}\end{array}\right)\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{C_2''H_4}\end{array}\right)\end{array}\right\}\mathrm{O} + 4\,\mathrm{H_2O} = \left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{C''O}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}\right)\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{C''O}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}\right)\end{array}\right\}\mathrm{O} + 2\,\mathrm{NH_3}$$

Vermuthlich indessen würde, namentlich bei der Einwirkung von Kalihydrat, noch ein weiteres Wassermolecul in die Umsetzung eintreten, so dafs neben Ammoniak zwei Molecule Kaliumlactat zur Entstehung kämen :

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{C_2''H_4}\end{array}\right)\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{CN}\\ \mathrm{C_2''H_4}\end{array}\right)\end{array}\right\}\mathrm{O} + 2\,\mathrm{KHO} + 3\,\mathrm{H_2O} = 2\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{C''O}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2''H_4}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O}\end{array}\right)\\ \mathrm{K}\end{array}\right\}\mathrm{O} + 2\,\mathrm{NH_3}.$$

Diese Erwartungen wurden indessen schon dadurch getäuscht, dafs das reine Aethylidenoxychlorür auf Cyankalium

---

*) Diese Annalen CVI, 336.

bis zu seinem Siedepunkte hinauf nicht einwirkt. Man kann es oft über Cyankalium destilliren oder es in Kolben mit aufgerichtetem Kühler tagelang damit erhitzen, ohne dafs sich die geringste Veränderung zeigt. Das Cyankalium enthält selbst nach längerer Zeit kaum Spuren von Chlor. Das Resultat blieb wesentlich dasselbe beim Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren bis auf 150°. Ueber dieser Temperatur tritt allerdings eine Zersetzung ein, die indessen von starker Gasentwickelung begleitet ist, so dafs bei zweimaliger Anstellung des Versuches die stärksten und sorgfältigst hergerichteten Röhren mit furchtbarer Heftigkeit explodirten.

Wird das lange Zeit bei seinem Siedepunkte mit Cyankalium zusammengewesene Aethylidenoxychlorür darauf mit Alkalilaugen gekocht, so läfst sich Ammoniakentwickelung *nicht* nachweisen, vielmehr entstehen grofse Mengen von Chlorkalium und unter starker Verharzung geht eine gewisse Menge von Aldehyd und der zimmtartig riechenden Substanz über.

Kommt das Aethylidenoxychlorür dagegen mit absolutem Alkohol gemischt zur Einwirkung, so wird das Cyankalium unter den gleichen Erscheinungen, wie bei Anwendung des Aethylidenmonäthyloxydchlorürs, schnell und fast vollständig zerlegt. Nach dem oben angegebenen Verfahren gelingt es dann, geringe Mengen von gewöhnlichem Zinklactat, welches durch Bestimmung des Wasser- und Zinkgehaltes erkannt wurde, und auch des amorphen Zinksalzes zu gewinnen. Hier war aber sicher nicht unverändertes Aethylidenoxychlorür zur Einwirkung gelangt. Das Gemisch von diesem mit absolutem Alkohol erhitzt sich nämlich sofort so beträchtlich, dafs eine stattfindende Umsetzung allein diefs bewirken kann. Wie dieselbe aber vor sich geht, ob nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \overset{''}{\mathrm{C_2H_4}}\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \overset{''}{\mathrm{C_2H_4}}\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C_2H_4}}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C_2H_4}}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right\},$$

oder anders, habe ich vorläufig nicht weiter untersucht, da die Ausbeute an Salzen eine sehr unbedeutende war.

Weit glatter kann die Synthese der Milchsäure aus dem Aldehyd ausgeführt werden, wenn man Aldehyd, Blausäure und Salzsäure auf einander einwirken läfst. Ueberläfst man das Gemisch der drei Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit sich selbst, so kann man sogar nicht unbedeutende Mengen Milchsäure erhalten, ohne dafs die geringste Spur von secundären Zersetzungsproducten aus dem Aldehyd gebildet würde.

Eine mit gut schliefsendem Glasstöpsel versehene Glasflasche wurde fast vollkommen mit einem Gemisch von 16 Grm. Aldehyd, 10 Grm. wasserfreier Blausäure und 64 Grm. einer 22procentigen Salzsäure (circa je 1 Mol.) an schattigem Orte sich selbst überlassen. Schon am anderen Tage hatten sich am Boden einige weifse Krystalle abgesetzt, die sich in der Folge beträchtlich vermehrten und vergröfserten. Sie stellten schöne Combinationen des Octaëders und Würfels, zum Theil mit treppenförmig vertieften Flächen dar und erreichten die Gröfse von 3 bis 4^{mm}. Nach vierzehn Tagen schien die Bildung derselben nicht weiter fortzuschreiten. Die farblose Lösung wurde daher durch Filtration von ihnen getrennt.

Um nicht etwa beim Eindampfen der Flüssigkeit secundäre Umsetzungen hervorzurufen, welche sich beim Erhitzen des Gemisches immer durch Bräunung und Harzausscheidung bemerkbar machen, wurden die freien Säuren mit Natriumcarbonat vollständig neutralisirt und die Lösung dann aus dem Wasserbade so weit als möglich destillirt. Das Destillat bestand aus viel Aldehyd und wenig Blausäure und Wasser. Die in der Retorte rückständige Flüssigkeit wurde nachher im Wasserbade eingedampft. Alkohol von 85 pC. löste aus dem

Rückstande Salze organischer Säuren, welche nach dem Abdestilliren als ein Gemenge von kleinen Krystallen mit einem farblosen Syrup zurückblieben. Der Alkohol hatte Chlorammonium, Chlornatrium und wenig Natriumcarbonat ungelöst gelassen; mit diesen jedoch war etwas ameisensaures Natron gemengt geblieben, dessen Säure sich bei vorsichtigem geringem Zusatz von Schwefelsäure und gelindem Erwärmen durch den Geruch zu erkennen gab. Das durch Alkohol ausgezogene Salzgemisch wurde darauf in wässeriger Lösung mit einer zur Zersetzung nicht hinreichenden Menge von Schwefelsäure vermischt und die Flüssigkeit dann etwa zu drei Viertheilen abdestillirt. Das Destillat reagirte stark sauer und roch nach *Ameisensäure*. Ein Theil desselben wurde so lange mit Natriumcarbonat versetzt, bis die saure Reaction sehr schwach geworden war, und verdampft. Die Lösung des krystallinischen Salzes reducirte Silberlösung unter Entwickelung von Kohlensäure, eben so Goldchlorid; Quecksilberchlorid wurde sofort in Calomel verwandelt. Der gröfste Theil des Destillates wurde dann mit Bleioxyd gekocht. Beim Erkalten der filtrirten Lösung entstand eine prächtige Krystallisation von *Bleiformiat*. Bei weiterem freiwilligem Verdunsten schied sich noch mehr des Salzes aus, und zwar unverändert bis zuletzt. Essigsäure war daher im Destillate nicht vorhanden gewesen.

Die bei der Destillation in der Retorte zurückgebliebene Lösung wurde von Neuem mit Natriumcarbonat neutralisirt, möglichst zur Trockne gebracht und mit warmem absolutem Alkohol ausgezogen. Derselbe hinterliefs beim Verdunsten ein vollkommen amorphes Natriumsalz, welches mit Salzsäure zersetzt und später so lange mit Aether geschüttelt wurde, als neue Portionen desselben noch sauer reagirten. Die ätherische Lösung hinterliefs einen stark sauren Syrup, welcher nach längerem Erhitzen in offenem Schälchen auf dem

Wasserbade mit Wasser verdünnt und so mit Zinkcarbonat gekocht wurde. Beim Erkalten der eingeengten filtrirten Lösung krystallisirten blendend weifse Krusten, deren Individuen unter dem Mikroscope alle Formen des Zinklactates erkennen liefsen. Das Salz umzukrystallisiren war nicht nöthig, es ergab sofort bei Wasserbestimmung und Elementaranalyse die für *Zinklactat* berechneten Zahlen.

I. 0,2474 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° in kurzer Zeit 0,0448 Grm. Wasser.

II. Die restirenden 0,2026 Grm. des trockenen Salzes hinterliefsen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0677 Grm. Zinkoxyd (0,054327 Grm. Zink).

III. 0,2200 Grm. trockenen Salzes gaben beim Verbrennen 0,0802 Grm. Wasser (0,008911 Grm. Wasserstoff) und 0,2401 Grm. Kohlensäure (0,065482 Grm. Kohlenstoff).

	berechnet	gefunden	
		II.	III.
C_3	29,63	—	29,76
H_5	4,11	—	4,05
Zn	26,75	26,81	—
O_3	39,51	—	—
	100,00		

	berechnet	gefunden
		I.
$2\,C_3H_5ZnO_3$	81,82	81,89
$3\,H_2O$	18,18	18,11
	100,00	100,00.

Die einzigen Umsetzungsproducte des Aldehydes und der Blausäure mit wässeriger Salzsäure sind somit Chlorammonium, Ameisensäure, welche durch Salzsäure und Wasser aus der Blausäure allein gebildet wird, und *gewöhnliche* Milchsäure, deren Entstehung die Gleichung :

$$C_2H_4 . O + H . CN + HCl + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix} CO \\ \left.\begin{matrix} C_2\overset{\prime\prime}{H_4} \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right) \\ \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O + NH_4Cl$$

ausdrückt. Das Gemisch von Aldehyd und Blausäure verhält sich der Salzsäure gegenüber wie Aethylidenmonhydratcyanür

$$\left.\begin{matrix} CN \\ \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right\}.$$

Die Ausbeute war aber auch hier eine geringe — Ameisensäure war in gröfserer Menge als Milchsäure entstanden. Ich erhielt nämlich bei dem angegebenen Mischungsverhältnifs nur etwa 2,5 Grm. reines Zinklactat. Der bei weitem gröfste Theil des Aldehyds war unverändert geblieben. Ich habe durch Versuche in kleinerem Mafsstabe gefunden, dafs man die Ausbeute an Milchsäure bedeutend vermehren kann, wenn man auf ein Molecul Aldehyd mehr als ein Molecul Blausäure und Salzsäure, letztere beiden jedoch immer im normalen Verhältnisse zu einander, anwendet. Es ist kein Zweifel, dafs sich auf diese Weise der Aldehyd *vollständig*, ohne irgend in andere Producte überzugehen, zu gewöhnlicher Milchsäure umwandeln läfst.

Ehe ich die zuletzt beschriebenen Versuche anstellte, setzte ich das frisch bereitete Gemisch von Aldehyd, Blausäure, Wasser und Chlorwasserstoff in zugeschmolzenen Glasröhren einige Stunden einer Temperatur von 100° aus. Der Inhalt war dunkelbraun geworden, Aldehydharz und Salmiak hatten sich in grofsen Mengen abgeschieden. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren machte sich ein höherer Druck nicht bemerkbar. Die von Harz und Salmiakkrystallen abgegossene Flüssigkeit wurde im Wasserbade so weit eingedampft, dafs sie zu einem Krystallbrei erstarrte. In den entweichenden stark sauren Dämpfen liefs sich, wenn sie condensirt wurden, Ameisensäure nachweisen. Der zurückbleibende feuchte Krystallbrei gab an Aether freie Säuren

ab, welche wie früher in Zinksalze verwandelt wurden. Beim Eindunsten ihrer Lösung blieben dieselben als eine krystallinische, von einem gelblichen Syrup durchdrungene Masse zurück. Der Syrup erwies sich als ein in absolutem Alkohol lösliches amorphes Zinksalz, welches seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte. Die nach der Behandlung mit absolutem Alkohol zurückbleibende schneeweifse Krystallmasse wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Zuerst fand reichliche Ausscheidung von *Zinklactat* statt.

I. 0,1860 Grm. des vollkommen lufttrockenen Salzes verloren bei 100° in kurzer Zeit 0,0336 Grm. Wasser oder 18,06 pC.

II. 0,2874 Grm. verloren 0,0520 Grm. oder 18,09 pC. Wasser.

III. 0,1524 Grm. des trockenen Salzes hinterliefsen nach vollständigem Verbrennen 0,0512 Grm. Zinkoxyd oder 0,041086 Grm. Zink = 26,94 pC.

IV. 0,2085 Grm. lieferten 0,0751 Grm. Wasser oder 0,008344 Grm. = 4,00 pC. Wasserstoff und 0,2256 Grm. Kohlensäure oder 0,061527 Grm. = 29,51 pC. Kohlenstoff.

Die Uebereinstimmung dieser Ergebnisse mit den für Zinklactat berechneten Zahlen ist bei Vergleichung mit den weiter oben wiederholt gegebenen Tabellen augenfällig.

Als aus der Lösung der gröfste Theil des Zinklactates entfernt war, nahmen die krystallinischen Absätze ein anderes Aussehen an. Ihr Zinkgehalt, bedeutend höher als der des Zinklactates, wurde zu 30,53 und 30,66 pC. gefunden. Die Verbrennungsanalyse ferner ergab Resultate, welche wie die gefundene Zinkmenge für die Zusammensetzung der Krystallisation annähernd die Formel $\text{Є}_5H_8Zn_2\text{Θ}_5$ berechnen liefs. Ich vermuthete danach, vielleicht ein Doppelsalz von Zinklactat und Zinkacetat vor mir zu haben; die Essigsäure mochte während des Erhitzens des ursprünglichen Gemisches im Glasrohr aus einem Theile des Aldehydes, der sich auf Kosten des Sauerstoffes jenes in Harz verwandelten Antheiles

oxydirt haben konnte, entstanden sein. Diese erste Vermuthung zeigte sich jedoch bald als unrichtig, indem sich die durch Schwefelwasserstoff von Zink befreite Säure nur als ein Gemisch von Milchsäure mit Ameisensäure auswies. Die vom Zinksulfuret abfiltrirte und durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite wässerige Lösung wurde nämlich zur Hälfte mit Natriumcarbonat neutralisirt und nach Zufügung der anderen Hälfte gröfstentheils abdestillirt, und dasselbe Verfahren mit dem sauren Destillate noch einmal wiederholt. Es war jetzt nur Ameisensäure übergegangen, welche sowohl durch Geruch und reducirende Eigenschaften, als auch in ihrem characteristischen Bleisalze zweifellos erkannt wurde. Das rückständige fast ganz amorphe Natriumsalz enthielt nur noch kleine Mengen von Natriumformiat, keine nachweisbaren Mengen von Acetat, dagegen vorwiegend *Lactat.* Letzteres wurde in Zinksalz verwandelt und dieses an seiner Schwerlöslichkeit und Krystallform, sowie durch eine Wasser- und Zinkbestimmung als solches nachgewiesen.

Es bleibt nach diesen mehrfachen synthetischen Versuchen nicht der geringste Zweifel mehr übrig, dafs die gewöhnliche Milchsäure die Elemente des Aldehydes enthält und schon einfach dieser Thatsache wegen als *Aethylidenmilchsäure* bezeichnet werden darf.

5. *Theoretische Betrachtungen.*

In den ersten einleitenden Bemerkungen zu diesen Arbeiten habe ich die allgemeinsten theoretischen Gründe entwickelt, welche mich zu der vorgeschlagenen rationellen Formel der Milchsäure leiteten. Dieselben waren vorzugsweise auf ihre zweifache Natur, durch welche sie sowohl mit den gewöhnlichen einbasischen Säuren, als auch mit den einsäurigen Alkoholen in Analogie tritt, und auf ihre Entstehung aus dem Propylenglycol gestützt, welche letztere durchaus

der Bildung von Propionsäure aus Propylalkohol entspricht, wenn man für diesen Fall die gewöhnliche Formel des Propylenglycols dahin abändert, dafs dasselbe als monaffiner Alkohol mit dem näheren Radicale $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_3H_6}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ erscheint :

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_3H_7}\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C\Theta}\\C_2H_5\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_3H_6\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C\Theta}\\\left(\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Die Resultate meiner in vorstehenden Mittheilungen beschriebenen synthetischen Versuche rechtfertigen die aufgestellte Milchsäureformel auf das Allerbestimmteste. Ich habe nachgeweisen, dafs das aus dem Aethylenmonhydratchlorür dargestellte Aethylenmonhydratcyanür, wie die Cyanüre monaffiner Alkoholradicale überhaupt, durch Kochen mit Alkalien unter Ammoniakentwickelung in eine Säure übergeht, welche mit der Milchsäure isomer und mit der von Liebig in der Fleischflüssigkeit zuerst entdeckten Paramilchsäure, so weit sie untersucht werden konnte, identisch ist. Die neu dargestellte Cyanverbindung enthält aber, wie das erste Chlorür des Glycols, unzweifelhaft noch das Radical Aethylen, welches zu seinem halben chemischen Wirkungswerthe im Sinne des Wassertypus neutralisirt ist und sich so, wegen des noch unbefriedigten einfachen Aequivalenzwerthes, wie ein monaffineres Alkoholradical verhalten kann :

$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}CN\\\left(\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)\end{matrix}\right\}.$$

Bei der Umsetzung des Cyanäthyls zu Propionsäure tritt das Alkoholradical unverändert in das Radical derselben ein; die Anschauung, das Gleiche geschehe auch mit dem Aethy-

lenmonhydrat, ist also sicher eine vollberechtigte, so lange nicht das Gegentheil dargethan wird :

$$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta}\Theta\\ \Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + H_3N.$$

$$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \left(\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4\\ H\end{matrix}\right|\Theta\right)\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta}\Theta\\ \left(\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4\\ H\end{matrix}\right|\Theta\right)\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + H_3N.$$

Wie man die Propionsäure wohl als Aethylcarbonsäure oder Aethylameisensäure bezeichnet, so sind die Namen *Aethylenmonhydratcarbonsäure* oder *Aethylenmonhydratameisensäure* auf die Paramilchsäure anwendbar.

Auf fast vollkommen analogen Wegen bin ich von dem Aldehyd aus zur gewöhnlichen Milchsäure gelangt. Ist es gerechtfertigt, in denjenigen Derivaten desselben, welche mit Aethylenverbindungen isomer sind, das Radical Aethyliden $\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4$, welches dem Aethylen metamer ist, anzunehmen, so wird auch für die gewöhnliche Milchsäure dieselbe Constitutionsformel wie für die Paramilchsäure zu beanspruchen sein, immer mit dem Vorbehalt, in ersterer unter dem Radical $\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4$ Aethyliden und nicht Aethylen verstehen zu wollen. Die gewöhnliche Milchsäure wird also nach der oben angewendeten Art der Nomenclatur als *Aethylidenmonhydratcarbonsäure* oder *Aethylidenmonhydratameisensäure* anzusprechen sein. Ich werde in Folgendem vorläufig die kürzeren Namen *Aethylenmilchsäure* und *Aethylidenmilchsäure* gebrauchen.

Ich gebe ausdrücklich zu, dafs durch den Nachweis des angedeuteten inneren Unterschiedes beider Milchsäuremodificationen ihre Isomerie noch nicht vollkommen aufgeklärt ist, aber gewifs ist sie dadurch der Aufhellung näher gerückt : mit der Erkenntnifs der Metamerie der vorläufig als Isomere angenommenen Radicale Aethylen und Aethyliden ist jetzt zugleich auch die der Milchsäuremodificationen begriffen. Eine

solche engere Begrenzung unverstandener Thatsachen ist aber an sich schon ein Schritt zu wissenschaftlicher Erkenntnifs.

Es wird mir eingeworfen werden, dafs es unnöthig sei, die gewöhnliche Milchsäure durch dieselbe Formel zu bezeichnen, welche der Paramilchsäure ertheilt worden ist, indem schon früher für beide verschiedene Schreibweisen vorgeschlagen worden sind, die nicht dunkel lassen, welche von ihnen gemeint sein soll. Ich werde späterhin zu zeigen haben, wie auch jetzt schon in gewissem Grade eine besondere Bezeichnung der Aethylidenmilchsäure innerhalb meiner Formel möglich ist, vorläufig indessen die hauptsächlichsten, von anderen Forschern vorgeschlagenen Bezeichnungsweisen einer kurzen kritischen Besprechung unterwerfen.

Verschiedene rationelle Ausdrücke für die beiden Milchsäuremodificationen sind vor einigen Jahren in Städeler's *Milchsäureformeln* gegeben worden. Dieselben gründen sich auf die von Strecker*) zuerst ausgesprochene Ansicht, die Milchsäure könne als ein Paarungsproduct von Ameisensäure mit Aldehyd angesehen werden. Strecker selbst hat meines Wissens diese Anschauung nicht weiter ausgeführt, wogegen sie neuerdings von Städeler**) zur Erklärung der wichtigsten Verhältnisse der Milchsäure angewandt worden ist. Städeler drückt die Constitution derselben durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}$$

und die der Paramilchsäure durch

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\frown\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$$

aus. Abgesehen von letzterer Formel, welcher alle thatsächlichen Stützen fehlen, reicht auch die erstere nach den

*) Diese Annalen LXXV, 27.

**) Diese Annalen CXI, 325.

Resultaten neuerer Arbeiten nicht mehr zur Erklärung aller Metamorphosen, deren die Milchsäure fähig ist, aus.

Der erste Grund, welchen ich gegen die Schreibweise Städeler's anzuführen habe, ist ein rein theoretischer, von welchem ich gern zugebe, dafs sein Werth ein relativer, von dem persönlichen Standpunkte abhängiger ist; ich würde ihn gegen alle ähnlichen Paarungsformeln überhaupt geltend machen. Solchen Bezeichnungen fehlt nämlich der Character der nothwendigen Einheit des Moleculs; es erscheint nach ihnen das Factum des doch immerhin ziemlich intensiven Zusammenhaltens der beiden Paarlinge, einfacherer, aber je für sich allein existenzfähiger Molecule, eben nur als unerklärte und unerklärbare Thatsache. Es ist aus den Formeln keines der Paarlinge der Grund ihres Zusammenhaltens ersichtlich. Ihre Verbindungsfähigkeit fällt in Parallele mit der in sich äquivalent neutralisirter Salzmolecule mit gleichfalls in sich abgeschlossenen Wassermoleculen in den Krystallmoleculen. Kann die neuere Chemie auch allerdings für die Addition von Wassermoleculen zu denen der Salze keinen eigentlichen Grund angeben, so hat sie sich doch einer Ausdehnung der blofsen unbegriffenen Anerkennung derartiger Thatsachen über die Grenzen des absolut Nothwendigen hinaus möglichst zu enthalten. In der Lehre von der Atomigkeit, oder besser von den Aequivalenzverhältnissen, oder wie andere wollen : Pollenz der Elementar- oder Radicalatome aber hat die Chemie in letzterer Zeit einen neuen Boden des Verständnisses der Thatsachen gewonnen, von welchem aus so viele der inneren Verhältnisse und äufseren Wirkungsfähigkeiten zusammengesetzter Körper begriffen und so manche bisher ungeahnte Beziehungen erkannt und thatsächlich nachgewiesen worden sind, dafs es wenigstens vorläufig Hauptaufgabe der chemischen Wissenschaft ist, diese Principien so weit als irgend thunlich zur Erklärung chemischer Verhält-

nisse anzuwenden. In der Anerkennung dieser Aufgabe sind auch die Mehrzahl der heutigen Vertreter unserer Wissenschaft einig : die Anhänger der Typentheorie eben so gut wie Kolbe und seine Schüler suchen, mehr oder weniger vollbewufst, die Consequenzen dieser Anschauungsweise überall zu ziehen, daher auch die in den letzten Jahren an Zahl so geringe Vertretung und Unterstützung solcher Paarungsformeln.

Es ist indessen nicht dieser rein theoretische Grund allein, welchen ich gegen die Anwendung der Paarungstheorie auf die Formulirung der Milchsäure geltend machen wollte; ich selbst lege vielmehr das Hauptgewicht in der Kritik der Formeln Städeler's auf einige neuere Thatsachen, welche ohne Zwang mit ihnen nicht mehr vereinigt werden können. Es betrifft diefs namentlich die leichte Vertretbarkeit des einen, durch Metalle im Allgemeinen nicht leicht substituirbaren Wasserstoffatomes durch negative Radicale. Es ist ohne Zweifel dasselbe, an dessen Stelle Städeler in den von Engelhardt und Maddrell*) und von Brüning**) untersuchten basischen Kupfer- und Zinnsalzen je das zweite Metalläquivalent annimmt : das vermeintlich extraradicale Wasserstoffatom des als Acetylwasserstoff aufgefafsten Aldehydes :

$$\text{Zinnsalz} = \left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ Sn \end{matrix}\right\} \Theta \frown \left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ Sn \end{matrix}\right\} \text{***)}.$$

Innerhalb der Radicale Formyl und Acetyl dieses durch negative Atome vertretbare Wasserstoffatom zu suchen, wird Niemand unternehmen wollen, da solchem Vorgange die Analogieen fehlen würden.

---

*) Diese Annalen LXIII, 93 u. 97.

**) Ebendaselbst CIV, 191.

***) A. a. O. S. 325.

Die Benzoëmilchsäure sieht Städeler als durch Paarung von Benzoësäure mit Lactid (Acetyl-Formyl) entstanden an :

$$\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5)O_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ C_2HO_2\end{matrix}\right\};$$

nicht wohl eine entsprechende Constitutionsformel kann aber der Milchbuttersäure von Wurtz *) und noch weniger der von mir untersuchten Acetylomilchsäure, wenn anders die Genesis dieser Körper auf ihre Formeln influiren soll, ertheilt werden. Letztere müfste vielmehr, da ihr Aether aus Milchsäureäther und Chloracetyl entsteht, durch den Ausdruck

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}\Theta \frown \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ C_2(C_2H_3)O_2\end{matrix}\right\}$$

bezeichnet, bei der Einwirkung von Chloracetyl also der Aldehyd als der metamorphosirte Paarling angesehen werden. Nun hat indessen Simpson **) nachgewiesen, dafs Chloracetyl sich mit dem Aldehyd leicht direct verbindet :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}.$$

Es ist mir nicht verständlich, warum derselbe Vorgang nicht auch in unserem Falle stattfinden soll. Man kann freilich einwenden, dafs der Aldehyd schon an Ameisensäure gebunden, seine Fähigkeit, mit anderen Moleculen sich zu vereinigen, aber erschöpft sei. Freilich mufs dann weiter gefragt werden, warum bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Milchsäure nicht eine Zersetzung letzterer stattfindet. Die Verbindung von Aldehyd mit Acetylchlorür läfst sich sehr leicht bewerkstelligen, während einbasische Säuren, wie Geuther ***) für die Essigsäure bestimmt nachwies, überhaupt nicht auf Aldehyd einzuwirken scheinen, woraus doch

*) Diese Annalen CXII, 235.

**) Ebendaselbst CIX, 156.

***) Ebendaselbst CVI, 249.

unzweifelhaft auf geringere Affinität derselben zum Aldehyd, als die des Chloracetyles ist, geschlossen werden mufs.

Einen noch triftigeren Grund gegen die Paarungsformeln bieten aber Entstehung und Verhalten des von A. Wurtz *) entdeckten Lactyldichlorides, welches aus Milchsäure und Phosphorsuperchlorid nach der Gleichung :

$$Ɵ_3H_6Ɵ_3 + 2\,PCl_5 = Ɵ_3H_4Cl_2Ɵ + 2\,PƟCl_3 + 2\,HCl$$

gebildet wird. Das entstandene Chlorür müfste nach den Paarungsformeln durch

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\Cl\end{matrix}\right\}\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt werden, also eine Verbindung von Chlorformyl mit dem Chloraceten von Harnitz-Harnitzky **) sein. Halten wir fest, dafs bei dieser Reaction durch das eine der beiden Phosphorpentachloridmolecule das Aldehydmolecul der Milchsäure umgewandelt wird, so fällt sofort der Widerspruch in's Auge, in welchem obige Reaction zu dem sonstigen Verhalten des Phosphorpentachlorides zum Aldehyd steht. Das Product einer solchen Metamorphose ist in der That das Aethylidendichlorür :

$$\overset{''}{Ɵ_2}H_4 . Ɵ + PCl_5 = \overset{''}{Ɵ_2}H_4 . Cl_2 + PƟCl_3.$$

Nach dieser Erfahrung sollte man vermuthen, der Vorgang zwischen Fünffach-Chlorphosphor und Milchsäure sollte vielmehr nach der Gleichung

$$Ɵ_3H_6Ɵ_3 + 2\,PCl_5 = Ɵ_3H_5Cl_3Ɵ + 2\,PƟCl_3 + HCl$$

stattfinden, das Product also durch die Paarungsformel

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\Cl\end{matrix}\right\}\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)Cl_2\\H\end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt werden.

Vorausgesetzt nun auch, es sei die Bildung des Lactyldichlorürs aus der fraglichen Milchsäureformel noch ohne

---

*) Diese Annalen CVII, 194.

**) Ebendaselbst CXI, 192.

entschieden gewaltsame Interpretation erklärbar, so widerspricht weiter diesem Ausdrucke

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\Cl\end{matrix}\right\}\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)\\Cl\end{matrix}\right\}$$

das Verhalten unseres Körpers zu Wasser durchaus. Harnitz-Harnitzky zeigte, dafs das Chloraceten in Berührung mit Wasser schnell in Aldehyd und Salzsäure zersetzt wird :

$$\text{Є}_2H_3Cl + H_2\text{Θ} = \text{Є}_2H_4\text{Θ} + HCl.$$

Dafs das hypothetische Formylchlorür durch Wasser noch leichter eine Umsetzung in Ameisensäure und Chlorwasserstoff erfahren müfste, liegt nach dem Verhalten der Chlorverbindungen aller Säureradicale auf der Hand. Aus alledem aber ist für unseren Fall der Schlufs zu ziehen, dafs aus Lactyldichlorür und Wasser die Milchsäure in kurzer Zeit regenerirt werden sollte :

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\Cl\end{matrix}\right\}\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\text{Θ} = \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\text{Θ}\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\} + 2\ HCl.$$

In Wahrheit aber wird nur das eine Chloratom durch HΘ wieder vertreten, das andere bleibt vorläufig in dem Molecule unverändert zurück; es entsteht anstatt der Milchsäure Monochlorpropionsäure und anstatt zweier Chlorwasserstoffmolecule wird nur ein einziges ausgeschieden.

Es könnten derartige Beispiele von anderem Verhalten der Milchsäure, als nach der Formel vorausgesetzt werden sollte, noch mehrere angeführt werden. Da indessen solche neue Einwürfe wesentlich auf die schon angeführten analogen Widersprüche hinauslaufen würden, erwähne ich zum Schlusse nur noch, dafs die Formel Städeler's die Beziehungen der Milchsäure zur Propionsäure *nicht* erkennen läfst :

$$\left.\begin{matrix}C_2(C_4H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}\text{Θ} \qquad \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\text{Θ}\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}$$

Propionsäure Milchsäure.

Indem ich mich jetzt zu Kolbe's *Milchsäureformel* *) wende, schicke ich voraus, dafs dieselbe meiner Meinung nach die Fähigkeit, die abnormen Verhältnisse der Milchsäure im Vergleich zur Natur der gewöhnlichen einbasischen Säuren möglichst gleichmäfsig und umfassend zu erklären, in höherem Mafse besitzt, als alle anderen bisher vorgeschlagenen Bezeichnungsweisen. Ich selbst schliefse mich ihr in so fern an, als ich die Milchsäure als einbasische Säure ansehe und ihr unter dieser Voraussetzung anzunehmendes Radical in Carbonyl und ein positives Alkoholradical auflöse, wodurch sie bei deutlicher Verschiedenheit doch in augenfällige Analogie zur Propionsäure tritt.

Während Städeler's Formel ihre Stütze namentlich in den sogenannten basischen Salzen der Milchsäure hat und auch zur Erklärung der Natur des Dinatriumlactates vollkommen ausreichen würde, dagegen an den negative Atome enthaltenden Derivaten scheitert und die nahe Beziehung zur Propionsäure nicht ausdrückt, so liegt umgekehrt die Hauptstärke der Bezeichnungsweise Kolbe's gerade in dem auffälligen Zusammenhange mit der Propionsäureformel und in der Erklärung der Natur des s. g. Lactyldichlorürs, so wie des von Wurtz entdeckten, zwei Atome Aethyl enthaltenden Milchsäureäthers. Dagegen formulirt Kolbe die basischen Salze von Engelhardt und Maddrell und Brüning gar nicht, sondern übergeht dieselben mit der an sich gewifs richtigen Bemerkung, dafs Zinn- und Wismuthsalze am Wenigsten zur Ermittelung der Basicität einer Säure geeignet seien. Seitdem sind aber neue Metallderivate der Milchsäure entdeckt, deren Natur schwer mit Kolbe's Formel vereinbar sein dürfte.

---

*) Diese Annalen CXIII, 223.

Wenn Kolbe die Milchsäure als Oxypropionsäure, d. h. Propionsäure, in welcher das dem Carbonyl verbundene Aethyl durch Oxyäthyl (Aethyl, in welchem anstatt eines Atomes Wasserstoff Wasserstoffsuperoxyd oder ein diesem isomerer Körper sich befindet) vertreten ist, ansieht :

$$HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right) \cdot [C_2O_2], O,$$

so mufs dem von Wurtz und Friedel *) durch die Einwirkung von Kalium auf Milchsäureäther dargestellten Körper die Formel

$$(C_4H_5)O \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\KO_2\end{matrix}\right)[C_2O_2], O,$$

der von mir **) entdeckten, vorläufig „Dinatriumlactat" genannten Verbindung der Ausdruck

$$NaO \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\NaO_2\end{matrix}\right)[C_2O_2], O$$

ertheilt werden. Dagegen indessen ist Einiges einzuwenden. Kommt auch dem Natriumsuperoxyd vielleicht in der That die Formel NaO_2 zu, so kennen wir doch kein Superoxyd des Kaliums von dieser Zusammensetzung. Letzteres ist vielmehr immer als KO_3 angesehen worden, bis ganz neuerlich Harcourt ***) es für KO_4 erklärte. Es müfste also der Körper KO_2 in dem Kaliummilchsäureäther ein bisher noch nicht beobachtetes Radical sein; damit aber ist die Annahme desselben eine rein hypothetische, welche, wenn sie umgangen werden *kann*, auch umgangen werden *sollte*, vorausgesetzt, dafs sie nicht durch experimentelle Beweise anderer Art gestützt wird.

Läfst man indessen vorläufig diesen Einwand unberücksichtigt und obige Formeln als an sich plausibel gelten, so sind sie doch auch von anderer Seite her angreifbar.

---

*) Diese Annalen CXIX, 371.

**) Ebendaselbst CXXV, 49.

***) Zeitschrift für Chem. u. Pharm. IV, 665.

Die Einführung eines zweiten Atomes Natrium für Wasserstoff in das Natriumlactat, wie auch die Darstellung des Kaliummilchsäureäthers beruhen auf einer einfachen Substitution von Wasserstoff durch die Alkalimetalle, nach Kolbe's Formel jedenfalls innerhalb des Radicales HO_2. So weit wir das chemische Verhalten der Superoxyde der Alkalimetalle indessen kennen, sollten dabei ganz andere Vorgänge erwartet werden; eine Bildung von solchen Superoxyden aus Wasserstoffsuperoxyd unter Elimination von Wasserstoff ist vorläufig undenkbar; viel eher sollte die Vermuthung Raum gewinnen, dafs hierbei sich zunächst Hydrate bilden würden, vielleicht unter totaler Zersetzung des Milchsäuremolecules. Dabei mufste, wenigstens in dem von mir angestellten Versuche, ziemlich starke Hitze zur Bildung des Natriumderivats angewendet werden, ohne dafs eine Auflösung des Moleculs eingetreten wäre.

Aehnliche Einwendungen lassen sich betreffs der Einwirkung von Chloracetyl auf Milchsäureäther erheben. In der Acetylomilchsäure müfste nach Kolbe Aethyl enthalten sein, dessen eines Wasserstoffatom durch Acetylsuperoxyd vertreten wäre:

$$HO . C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3[C_2O_2], O_2 \end{matrix}\right)[C_2O_2], O.$$

Auch dafür scheint mir der Aether und auch die Säure selbst bei hoher Temperatur viel zu beständig zu sein; letztere ist sogar weit beständiger als die Milchsäure selbst, denn sie erträgt Temperaturen bis zu 200° ohne Zersetzung. Ferner kommt dabei in Betracht, dafs wir in der Benzoëmilchsäure, Buttermilchsäure und Acetylomilchsäure drei Säuren haben würden, welche trotz analogen Verhaltens von verschiedener Constitution wären:

$$HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O \quad \text{Benzomilchsäure.}$$

$$HO \ . \ C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ \left(C_6 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ HO_2 \end{matrix} \right.\right) C_2O_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], \ O \quad \text{Buttermilchsäure.}$$

$$HO \ . \ C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ (C_2H_3)[C_2O_2], O_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], \ O \quad \text{Acetylomilchsäure.}$$

Ich vermuthe indessen, dafs Kolbe selbst seine im Jahre 1860 aufgestellte Buttermilchsäureformel nicht mehr aufrecht erhalten wird, da die von ihm damals ausgesprochene Ueberzeugung, dieselbe werde beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Propionsäure und Oxybuttersäure zerfallen *), sich nicht bestätigt hat. Wurtz **) hat vielmehr nachgewiesen, dafs sie, analog der Benzoëmilchsäure, in Milchsäure und Buttersäure umgewandelt wird. Dennoch kann man der Buttermilchsäure keinen der Benzoëmilchsäure entsprechenden Formelausdruck ertheilen :

$$HO \ . \ C_6 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right.\right) C_2O_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], \ O$$

da dieser mit ihrer Entstehungsweise nicht vereinbar wäre. Sie mufs vielmehr in Analogie zur Acetylomilchsäure treten :

$$HO \ . \ C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ (C_6H_7)[C_2O_2], O_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], \ O,$$

indem sie ihrer Synthese zufolge eine Chlorpropionsäure ist, deren Chloratom durch den im Kaliumbutyrat mit dem Metall verbunden gewesenen Atomencomplex $C_8H_7O_4$ ersetzt worden ist. Dadurch, dafs die drei Säuren in analoger Weise zerfallen, ist übrigens auch eine entsprechende Constitution von vornherein bei allen angedeutet. Dieselbe wird vollkommen bewiesen sein, wenn es gelingt, die Benzomilchsäure und Acetylomilchsäure nach denselben Methoden darzustellen. Ich habe die betreffenden Versuche bereits begonnen und hoffe bald darüber berichten zu können. Dafs das Benzoyl-

*) Diese Annalen CXIII, 234.

**) Ann. chim. phys. LIX, 179.

chlorür auf Milchsäureäther eben so einwirkt wie Acetylchlorür, habe ich schon beobachtet. Es entsteht dabei neben Chlorwasserstoff ein bei etwa 280° unzersetzt siedender Aether — jedenfalls *Benzoylomilchsäureäther.* Ist die Kolbe'sche Formel richtig, so mufs dieser das Aethylderivat einer der Benzomilchsäure von Strecker isomeren aber nicht identischen Säure sein — im umgekehrten Falle tritt die Benzomilchsäure zur Acetylomilchsäure in die entschiedenste Uebereinstimmung. Vorläufig werde ich weiter unten den Beweis zu liefern haben, dafs die Uebereinstimmung in der Constitution der drei genannten Säuren durchaus nicht in Widerspruch zu ihren Entstehungsweisen tritt, wenn man die von mir angewendete Formel gelten läfst.

Ein hier noch zu erwähnender Mangel der Formel Kolbe's ist der, dafs dieselbe die Beziehungen der Milchsäure zum Aldehyd, namentlich den in vorstehender Abhandlung beschriebenen Weg ihrer Entstehung aus diesem Körper, nicht deutlich erkennen läfst, wenigstens so weit die Formeln der betreffenden Körper meines Wissens von Kolbe publicirt worden sind. Der Sinn der Bezeichnungsweise Städeler's dagegen culminirt in diesem Verhältnifs und darin gerade liegt ihr unleugbarer früherer Werth und ihre fortdauernde historische Bedeutung. Kolbe*) schreibt die Formel des Aethylalkohols

$$HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2,\ O,$$

die des Aldehydes dagegen

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2].$$

Durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff geht, wie

*) Diese Annalen CXIII, 303.

neuerdings *) nachgewiesen wurde, der Aldehyd in Alkohol über :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + H_2 = HO\ .\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2,\ O.$$

Bei der Synthese der Milchsäure dagegen müfste durch Aufnahme von einem Atom Wasserstoff, dem nicht durch Metalle ersetzbaren der Ameisensäure, Oxyäthyl gebildet werden :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + H = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\HO_2\end{matrix}\right\}C_2\ \text{(Oxyäthyl)}.$$

In beiden Fällen müfste also eine totale Umlagerung des Sauerstoffes stattfinden, die aber für jeden Fall eine durchaus verschiedene wäre. Mir scheinen diese Vorgänge so complicirter Natur, dafs man eine einfachere Ansicht, wenn sie gefunden werden kann, vorziehen sollte. Meiner Meinung nach liegt dieselbe in der Annahme, dafs der Aldehyd überhaupt nicht Acetylwasserstoff, sondern das Oxyd des Aethylidens ist. Lieben **) hat, aus dem Bedürfnisse nach einer für alle Metamorphosen des Aldehydes passenden rationellen Formel desselben, den Ausdruck

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_2}H_3\\H\\\overset{''}{O}\end{matrix}\right\}$$

vorgeschlagen, den man auch

$$\overset{''}{\left(\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_2}H_3\\H\end{matrix}\right)}\ .\ \Theta$$

schreiben, oder in

$$\overset{''}{\left(\begin{matrix}\overset{'''}{\left(\begin{matrix}\overset{''''}{\Theta}\\\Theta H_3\end{matrix}\right)}\\H\end{matrix}\right)}\ .\ \Theta$$

auflösen könnte. In der That scheinen mir darin alle Beziehungen des Aldehydes gleichmäfsig deutlich ausgesprochen

*) Wurtz, diese Annalen CXXIII, 140.

**) Diese Annalen Suppl. I, 114.

zu sein. Das Sauerstoffatom wird hier extraradical gedacht und es kann so bei allen Umwandlungen, durch welche es nicht überhaupt eliminirt wird, seine Stelle behalten. Dafs es *dieses* Sauerstoffatom gerade sei, welches sich bei der Oxydation zu Essigsäure im Carbonyl vorfindet, ist ja eine durchaus unbewiesene Annahme.

Ehe ich die Discussion der wichtigsten in neuerer Zeit veröffentlichten Ansichten über die Constitution der Milchsäure verlasse, habe ich noch mit einigen Worten der Formel von Wurtz zu gedenken. Dieselbe beschränkt sich darauf, die zweiatomige Natur des gesammten Milchsäuremolecules, d. h. die Existenz zweier extraradicaler Wasserstoff- und Sauerstoffatome zum Ausdrucke zu bringen. Sicherlich ist sie, wenn eben nichts Anderes damit ausgedrückt werden soll, vollkommen ausreichend; sie bedarf der hypothetischen Annahme eines neuen Radicales *Oxyäthyl* nicht; die wichtigsten Metamorphosen, auch diejenigen, welche beide extraradicale Wasserstoff- und Sauerstoffatome betreffen, bleiben in Analogie zu den Umsetzungen der dem Typus Wasser untergeordneten Molecule überhaupt. Seitdem Wurtz die Milchsäure nicht mehr als zweibasische bezeichnet, sondern sie als zweiatomig-einbasische ansieht, ist auch der Opposition Kolbe's gegen die Bezeichnungsweise von Wurtz die Spitze genommen. Dennoch bleibt immerhin eine bedeutende Differenz unausgeglichen: von dem die Monobasicität der Milchsäure betonenden Standpunkte kann der Wurtz'schen Formel

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H_4}\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

der Einwurf gemacht werden, dafs sie diese Monobasicität nicht ohne Weiteres erkennen läfst, auch dann nicht, wenn Wurtz, die Anordnung seiner Formel etwas verändernd, sie

$$\left[\overset{''}{(C_3H_4O)}\atop H\right]'''\atop H \Big\} O_2 \quad \text{oder} \quad [(C_3H_4O)'' . H]'''\atop H \Big\} O_2$$

schreibt. Eben so bleibt es dunkel, warum sich das eine Wasserstoffatom des Milchsäuremolecules als vorwiegend negatives verhält, woher die Existenz zweier isomerer aber verschiedener Monäthylderivate und zweier eben solcher Monamine stammt, warum das Lactyldichlorür mit Wasser Chloropropionsäure und nicht Milchsäure entstehen läfst u. s. w.

Die von mir vorgeschlagene Formel der Milchsäure stimmt nun in so fern mit der Anschauungsweise von Wurtz wesentlich überein, als sie die zweiatomige Natur der Milchsäure, d. h. die Existenz *zweier* extraradicaler Wasserstoff- und Sauerstoffatome mit aller Schärfe zum Ausdruck bringt, sie geht über die Bezeichnungsweise von Wurtz hinaus, indem in ihr die verschiedene Natur der beiden Wasserstoffatome — die zweifache Natur der Milchsäure, wie ich es oben nannte, augenfällig sichtbar wird :

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{CO} \\ \left(\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4} \\ H\end{matrix}\Big\} O\right) \\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Das Wesentliche meiner, in ihr ausgedrückten Anschauung ist also Folgendes :

Wie andere einbasische Säuren enthält die Milchsäure zwei nähere Radicale : das anscheinend in allen, nur aus den vorzugsweise als „organischen" bezeichneten Elementen bestehenden organischen Säuren die negative Natur bedingende diaffine Radical Carbonyl CO und ein monaffines Alkoholradical. Durch dieses relativ-positive Alkoholradical wird der gesammte negative chemische Wirkungswerth des Carbonyls zur Hälfte neutralisirt; die andere Hälfte desselben,

d. h. noch ein negativer Aequivalenzwerth, bleibt ferner wirksam und findet seine äquivalente Sättigung im Sinne des Wassertypus, wodurch dem damit verbundenen Wasserstoffatom der positive Character, d. h. die vorwiegend leichte Substituirbarkeit durch positive Radicale, verliehen wird. Während dieses Alkoholradical in den gewöhnlichen einbasischen Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff an sich ein monaffines, also mit seiner ganzen chemischen Wirkungsfähigkeit durch die Hälfte des negativen Wirkungswerthes des Carbonyls gebundenes ist, so enthalten die einbasischen s. g. Oxysäuren polyaffine, die Milchsäure mit ihren Homologen und Analogen speciell diaffine fernere Alkoholradicale, welche dadurch zu den monaffinen, näheren, werden, dafs ihr nicht durch die Verbindung mit einer negativen Pollenz des Carbonyls neuralisirter positiver Aequivalenzwerth auf andere Weise (in den Milchsäuren im Sinne des Wassertypus) zu äquivalenter Neutralisation gelangt. Durch die Vereinigung des betreffenden Wasserstoffatomes mit dem positiven Alkoholradicale wird ersterem selbst relativ negative Natur, d. h. leichtere und energischere Substituirbarkeit durch negative als durch positive Radicale verliehen.

Auf diese Weise entsprechen die Milchsäuren auch in ihren Formeln den einbasischen Säuren, unterscheiden sich aber auch gleichzeitig von ihnen :

$$\left.\begin{array}{l}\overset{''}{C}O\\ C_2H_5\\ H\end{array}\right\}O$$

Propionsäure

$$\left.\begin{array}{l}\overset{''}{C}O\\ \left(\left.\begin{array}{l}\overset{''}{C_2H_4}\\ H\end{array}\right\}O\right)\\ H\end{array}\right\}O$$

Milchsäure.

Wir können die Milchsäureformel indessen auch anders schreiben, ohne den Sinn ihrer inneren Constitution dadurch zu ändern. Werden z. B. nur das dem diaffinen Alkoholradicale C_2H_4 associirte Wasserstoff- und Sauerstoffatom irgend welcher Substitution unterworfen, so verhält sich die Milch-

säure in diesem Falle wie ein monaffiner Alkohol. Den bequemsten Ausdruck für derartige Metamorphosen liefert die Formel

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4} \\ \left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right)\end{matrix}\right) \\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Die Milchsäure, gleichzeitig als einbasische Säure und einsäurige Basis aufgefafst, würde dagegen den beide Seiten ihrer Natur gleichwerthig zur Darstellung bringenden Ausdruck

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ \overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\Theta \\ \overset{''}{C\Theta}\end{matrix}\right) \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\text{, entsprechend der Propionsäure} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ \overset{''}{C\Theta}\end{matrix}\right) \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

verlangen, welcher auch in

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ \overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right)\text{, entsprechend } \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right)$$

umgeschrieben werden könnte.

Ich mufs hier mit einigen Worten meine Ansichten über Zulässigkeit oder Unzulässigkeit mehrerer rationeller Formeln für einen und denselben Körper aussprechen. Derartige Formelunterschiede werden von vielen Chemikern auf das Entschiedenste verworfen, am Heftigsten aber von Kolbe bekämpft. Dieser rügt z. B. *), dafs Wurtz dem Chlorpropionsäureäther die beiden Formeln

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_3H_4\Theta} \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}C_3H_4Cl\Theta \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

ertheilt, um die gleichzeitigen Relationen desselben zur Milchsäure und Propionsäure zum Ausdrucke zu bringen. Jene beiden Formeln mit ihren total verschiedenen Radicalen können allerdings nur als Ausdruck verschiedener

---

*) Diese Annalen CXIII, 225 u. 226.

Constitution gelten; ein und derselbe Körper aber kann, wie Kolbe gewifs richtig bemerkt, nur *eine* Constitution haben, seine Elemente können nur auf eine einzige Art und Weise zu molecularer Gesammtheit vereinigt sein. Die oben von mir gegebenen Milchsäureformeln bezeichnen aber nicht verschiedene, sondern eine und dieselbe *Art* der Vereinigung aller im Milchsäuremolecul zu molecularer Existenz gelangender Bestandtheile; die Radicale sind in ihnen allen dieselben, die *Art* ihrer gegenseitigen Sättigung bleibt sich ebenfalls gleich, nur in der *Reihenfolge* wird gewechselt. Ein solcher Wechsel in der Reihenfolge wird aber immer gerechtfertigt bleiben, selbst wenn wir wirklich die *räumliche Lagerung* der Atome in einer Verbindung je kennen lernen sollten, weil unsere Formeln höchstens *Bilder des Körpers, in einer Ebene entworfen*, sein können. Will man aber die sichtbaren Eigenschaften eines Körpers allseitig darstellen, so gehören dazu *mehrere, von verschiedenen Standpunkten aufgenommene Bilder.* So weit chemische Formeln nur solche von verschiedenen Seiten aufgenommene Bilder ein und desselben chemischen Körpers sind, d. h. dieselben näheren Bestandtheile nur in verschiedener *Reihenfolge*, nicht nach verschiedener *Art* des gegenseitigen Verbundenseins vereinigt zeigen, so lange kann, meiner Ansicht nach, das rigoroseste chemische Gewissen dagegen nichts einwenden.

Wurtz und die Anhänger der Typentheorie werden gegen diese Verschiedenheit meiner Formeln principiell von vorn herein nichts einzuwenden haben; auch von dem Standpunkte Kolbe's ist dieselbe gerechtfertigt, denn sie ist nicht bedenklicher, als wenn man die Ameisensäure in den Ausdrücken

$$HO . H[C_2O_2], O \quad \text{oder} \quad HO . [C_2O_2]H, O$$

schreiben würde. Will man das Entstehen der Ameisensäure aus Kohlensäure nach den von Kolbe entwickelten Grund-

sätzen scharf ausdrücken, so würde die letzte Formel die richtigere sein, da hier allein das intraradicale Wasserstoffatom wirklich die Stelle des substituirten Sauerstoffäquivalentes einnimmt. Kolbe sagt ausdrücklich selbst darüber *): „Wie schon Bd. CI, S. 263 bemerkt, ziehe ich es der besseren Uebersichtlichkeit wegen vor, die Symbole der den Sauerstoff und namentlich die negativen Glieder einer unorganischen Verbindung substituirenden positiven Elemente ... u. s. w. . . . zur Linken des Zeichens für das Radical der primären Verbindung zu setzen."

Ich werde es aus demselben Grunde in dem nun vorzunehmenden Nachweise, dafs mit Hülfe meiner Anschauung über die Constitution der Milchsäure alle Metamorphosen und Derivate derselben gleich naturgemäfs abgeleitet und erklärt werden können, den Gebrauch verschiedener Gestalten meiner Milchsäureformel nicht ängstlich vermeiden.

1) *Benzomilchsäure, Butyromilchsäure und Acetylomilchsäure.* — Die hauptsächlichsten Methoden, um die sogenannten zusammengesetzten Aether, d. h. Verbindungen von Alkoholradical und Säureradical mit Sauerstoff, darzustellen sind,

a) Erhitzen der betreffenden Säure mit dem Alkohol;
b) Einwirkung des Säurechlorürs auf den Alkohol,
c) oder der Halogenverbindung des Alkoholradicales auf ein Salz der Säure;
d) Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Säure und Alkohol;
e) Destillation eines Salzes der betreffenden Alkoholschwefelsäure mit einem solchen der zu ätherificirenden Säure.

Letztere beiden Methoden lassen sich zum Theil auf einander, zum Theil auf den Fall c) ohne Zweifel zurückführen.

---

*) Diese Annalen CXIII, 300.

Wenn nun Benzomilchsäure beim Erhitzen von Benzoësäure mit Milchsäure, Acetylomilchsäureäther beim Zusammentreffen von Acetylchlorür mit Milchsäureäther, Buttermilchsäureäther durch die Einwirkung von Chlorpropionsäureäther auf Kaliumbutyrat entstehen, so entsprechen diese drei Vorgänge durchaus den ätherbildenden Methoden a, b und c, wenn die Milchsäure in der That nicht nur einbasische Säure, sondern gleichzeitig auch einsäuriger Alkohol ist. Als solcher verhält sie sich aber hier offenbar, denn nicht das salzbildende, dem Carbonyl direct vergesellschaftete Wasserstoffatom, sondern das mit dem positiven Radicale C_2H_4, Aethyliden verbundene, wird durch die Säureradicale vertreten. Danach erhalten wir folgende genetische Gleichungen, denen ich einfachste entsprechende, gewissermafsen typische Ausdrücke beifüge :

a)

$$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}O\\C''O\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}O\\C''O\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

b)

$$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}O\\C''O\end{matrix}\right)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}O\\C''O\end{matrix}\right)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

c)

$$\left.\begin{matrix}Cl\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}\\C''O\end{matrix}\right)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2''H_4\end{matrix}\right\}O\\C''O\end{matrix}\right)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Danach könnten die drei Säuren auch durch folgende Formeln bezeichnet werden :

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}\Theta \\ \left(\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}_2}\mathrm{H}_4 \\ \mathrm{C}_7\mathrm{H}_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\Big) \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}\Theta \\ \left(\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}_2}\mathrm{H}_4 \\ \mathrm{C}_4\mathrm{H}_7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\Big) \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}\Theta \\ \begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}_2}\mathrm{H}_4 \\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_3\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta\Big) \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$$

Benzomilchsäure Butyromilchsäure Acetylomilchsäure.

Es erscheint also in allen das monaffine Säureradical für das mit dem positiven Alkoholradicale direct vereinigte, also negative Wasserstoffatom eingetreten. Auch die Zersetzbarkeit dieser drei substituirten Milchsäuren durch Wasser und Alkalilaugen harmonirt mit dieser Anschauung vollkommen, indem alle zusammengesetzte Aether durch dieselben Agentien in Alkohol und Säure wieder zerlegt werden. In unserem Falle wird naturgemäfs an der Stelle des Alkohols die Milchsäure in ihrer theilweisen Natur eines solchen regenerirt werden.

2) *Lactylchlorid und Chloromilchsäure.* — Durch die gleichartige Einwirkung des Phosphorpentachlorürs auf Säuren wie auf Alkohole erklärt sich die Reaction dieses Körpers auf Milchsäure, also die Bildung eines zwei Chloratome, welche an der Stelle je eines Wasserstoff- und Sauerstoffatomes stehen, enthaltenden Derivates, vollständig.

Die beiden Vorgänge

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{PCl}_5 = \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl} \\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{matrix}\right\} + \mathrm{P\Theta Cl}_3 + \mathrm{HCl} \quad \text{und}$$

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_3\mathrm{H}_5\Theta \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{PCl}_5 = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_3\mathrm{H}_5\Theta \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \mathrm{P\Theta Cl}_3 + \mathrm{HCl}$$

verbinden sich zu dem einen :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \overset{''}{\mathrm{C}_2}\mathrm{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta \\ \overset{''}{\mathrm{C}}\Theta \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + 2\,\mathrm{PCl}_5 = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl} \\ \overset{''}{\mathrm{C}_2}\mathrm{H}_4\end{matrix}\right\} \\ \overset{''}{\mathrm{C}}\Theta \\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + 2\,\mathrm{P\Theta Cl}_3 + 2\,\mathrm{HCl}.$$

Das chemische Verhalten des Wurtz'schen Lactylchlorides unterstützt diese Anschauung vollkommen. Während sich die Chlorverbindungen der Säureradicale mit Wasser unter Bildung der Säure, mit Alkoholen unter der ihres Aethers umsetzen, werden die Alkoholradicalchlorüre von Wasser und

Säuren unter gewöhnlichen Umständen nicht verändert. Das Lactyldichlorür wird nach unserer Grundvoraussetzung abermals diese beiden Charactere vereinigen müssen. Das dem negativen Radicale Carbonyl direct vereinigte Chloratom kann nicht so innig gebunden sein, als das dem positiven Radicale C_2H_4 zunächst verbundene. Ersteres wird in der That beim Hinzutreten von Wasser oder Alkohol zu dem Molecule sofort durch HO oder C_2H_5O substituirt, während das letztere vorläufig an seiner Stelle bleibt. So entstehen Chloromilchsäure und der Aether derselben :

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}Cl\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{array}\right\}\\ \overset{''}{C}O\end{array}\right)\left\{\begin{array}{l}\\ \\ Cl\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}Cl\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{array}\right\}\\ \overset{''}{C}O\end{array}\right)\left\{\begin{array}{l}\\ \\ H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}H\\ Cl\end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}Cl\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{array}\right\}\\ \overset{''}{C}O\end{array}\right)\left\{\begin{array}{l}\\ \\ Cl\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\ C_2H_5\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}Cl\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{array}\right\}\\ \overset{''}{C}O,\end{array}\right)\left\{\begin{array}{l}\\ \\ C_2H_5\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}H\\ Cl\end{array}\right\}$$

Alle Halogenverbindungen der Alkoholradicale dagegen werden durch stark positive Elemente enthaltende Molecule ohne Schwierigkeit umgewandelt. Wie z. B. aus Chloräthyl durch Kaliumhydrat unter Bildung von Chlorkalium der Alkohol regenerirt wird :

$$\left.\begin{array}{l}Cl\\ C_2H_5\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}H\\ K\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{l}Cl\\ K\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}H\\ C_2H_5\end{array}\right\}O,$$

Kaliumalkoholat dagegen Anlafs zur Bildung des Diäthyloxydes Veranlassung giebt :

$$\left.\begin{array}{l}Cl\\ C_2H_5\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}C_2H_5\\ K\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{l}Cl\\ K\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}C_2H_5\\ C_2H_5\end{array}\right\}O,$$

so werden durch ganz analoge Processe aus der Chloromilchsäure und ihrem Aether Milchsäure oder die entsprechenden Verbindungen der äthylisirten Milchsäure gebildet :

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}Cl\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{array}\right\}\\ \overset{''}{C}O\end{array}\right)\left\{\begin{array}{l}\\ \\ H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}H\\ K\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}H\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{array}\right\}O\\ \overset{''}{C}O\end{array}\right)\left\{\begin{array}{l}\\ \\ H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}Cl\\ K\end{array}\right\}$$

und

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}Cl\\ \overset{''}{C_2H_4}\end{array}\right\}\\ \overset{''}{CO}\end{array}\right)\left.\begin{array}{l}\\ \end{array}\right\}O \\ \quad C_2H_5 \quad + \quad \begin{array}{c}C_2H_5\\K\end{array}\Big\} O \quad = \quad \left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}C_2H_5\\ \overset{''}{C_2H_4}\end{array}\right\}O\\ \overset{''}{CO}\end{array}\right)\Big\} O \\ \quad C_2H_5 \quad + \quad \begin{array}{c}Cl\\K.\end{array}$$

u. s. w.

Während ich auf die Entstehung des Alanins aus der Chloromilchsäure später zurückkommen werde, glaube ich es hier am Platze, der Ueberführung der Propionsäure in Milchsäure mit einigen Worten zu gedenken. Es folgt aus dem Früheren die Annahme, dafs bei der Substitution eines Wasserstoffatomes im Radicale Aethyl durch Chlor, das gleichfalls monaffine nähere Radical Aethylidenmonochlorür $\left.\begin{array}{c}\overset{''}{C_2H_4}\\Cl\end{array}\right\}'$ gebildet werden mufs, in welchem der Kohlenwasserstoffrest die Functionen eines diaffinen positiven Radicales erhält. Dafs Aethylverbindungen bei dieser Substitution in Aethylidenverbindungen übergehen, geht auch aus dem von Beilstein *) geführten Nachweise der Identität des Monochloräthylchlorürs mit dem aus Aldehyd dargestellten Aethylidenchlorür hervor. Aufser dieser weisen ja noch zahlreiche andere Thatsachen darauf hin, dafs bei der Vertretung von Wasserstoff durch negative Atome der Aequivalenzwerth des restirenden Kohlenwasserstoffradicales um eben so viele Einheiten zunimmt, als Wasserstoffatome unter derartiger Vertretung eliminirt werden. Die alte Definition von dem Wesen der Substitution, dafs bei äquivalenter Ersetzung des Wasserstoffes durch andere Elemente der allgemeine Character der Verbindung nicht verändert werde, kann gegenüber der Entwickelung unserer Wissenschaft in neuerer Zeit nicht mehr aufrecht erhalten werden. Es hat sich vielfach gezeigt und

*) Diese Annalen CXIII, 110.

wird sich sicher immer allgemeiner herausstellen, dafs bei Substitutionen der Character des Molecules sich immer gerade um so viel ändert, als das substituirende Element, hier das Chloratom, auch in anderen Fällen seiner Existenz innerhalb eines Molecules andere chemische Eigenschaften als ein Wasserstoffatom zeigt; es verhält sich die Propionsäure zur Chlorpropionsäure sicherlich nicht anders als Aethylwasserstoff zum Aethylchlorür; die Chlorpropionsäure nimmt zur Milchsäure dieselbe Stellung ein, wie das Chloräthyl zum Aethylalkohol. Die Formeln

$$\left(\Theta_2\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right) \quad \text{und} \quad \left(\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2 H_4}\\Cl\end{matrix}\right\}$$

sind Ausdruck derselben Constitution, — unterscheiden sich nicht weiter von einander, als dafs in ersterer nur der gleichbleibende Gesammtwirkungswerth des Radicales, in letzterer aufserdem aber auch noch die innere Gliederung, welche sich in den mannigfachsten factischen Vorgängen kund giebt, zu einem Ausdruck gelangt, welcher diese Vorgänge in Uebereinstimmung mit der jetzt herrschenden chemischen Anschauung überhaupt bringt.

3) *Dinatriumlactat und Kaliummilchsäureäther.* — Alkohole nehmen, wiewohl weit schwerer als Säuren, Alkalimetalle unter Wasserstoffentwickelung auf. Die dabei entstehenden Metallalkoholate aber sind höchst unbeständig : mit Wasser zerfallen sie sofort in den Alkohol und das betreffende Alkalimetallhydrat; mit den Halogenverbindungen der Alkoholradicale dagegen setzen sie sich leicht in Doppeläther und Haloïdsalze der Alkalimetalle um. Genau so, nach Entstehung wie nach ihren chemischen Eigenschaften, verhalten sich das Dinatriumlactat und die von Wurtz und Friedel*) aus

---

*) Diese Annalen CXIX, 371.

Milchsäureäther und Kalium gewonnene Verbindung $\Theta_5H_9K\Theta_3$. Früher schon habe ich mitgetheilt, dafs das Dinatriumlactat beim Zusammentreffen mit Wasser unter Rückbildung von Natriumlactat sofort Natriumhydrat entstehen läfst :

$$\left.\begin{matrix}Na\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}H\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Na\\ \Theta_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right)\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}H\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right)\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Neuerdings habe ich beobachtet, dafs der Kaliummilchsäureäther von Wurtz und Friedel sich mit Wasser in kurzer Zeit in Kaliumlactat und Alkohol zerlegt. Vor der Beendigung dieser Zersetzung ist indessen starke Causticität durch Reagenspapier und Zunge wahrnehmbar. Daraus folgt, dafs die Zersetzung in folgenden zwei Stadien vor sich geht :

$$\text{I)}\quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}K\\ \Theta_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right)\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right)\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$\text{II)}\quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right)\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right)\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Beim Erhitzen beider betreffenden Verbindungen mit den Jodüren des Methyls und Aethyls entstehen entsprechende Derivate der Methylo- und Aethylomilchsäure. Wie

$$\left.\begin{matrix}Na\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}J\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}J\\ Na\end{matrix}\right\}$$

so hier :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Na\\ \Theta_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right)\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}J\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right)\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}J\\ Na\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}K\\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}\Theta}\end{matrix}\right)\left\{\begin{matrix}\\ \Theta\\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}J\\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4}\end{matrix}\right\}\\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}\Theta}\end{matrix}\right)\left\{\begin{matrix}\\ \Theta\\ \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}J\\ K\end{matrix}\right\}.$$ *)

4) *Aethylomilchsäure und ihre Analogen.* — Die beiden Entstehungsweisen dieser Säuren und ihrer Derivate sind in Vorstehendem (3 und 4) bereits besprochen worden; ich kann mich daher jetzt auf den Nachweis beschränken, dafs die chemischen Eigenschaften dieser Säuren sich aus der empfohlenen Formel vollkommen verstehen lassen, also ihrerseits auch zur Begründung derselben wesentlich mit beitragen.

Wurtz gründete früher vorzugsweise auf die Existenz des Milchsäureäthers mit zwei Atomen Aethyl die Behauptung der Bibasicität der Milchsäure, während Kolbe den nach Wurtz's Entdeckung scheinbar paradoxen Satz : es existire kein sogenannter neutraler, zwei Atome basisches Aethyloxyd enthaltender Aether der Milchsäure, damit vollkommen begründete, dafs er darauf aufmerksam machte, wie der s. g. neutrale Milchsäureäther nicht, wie die Aether aller zweibasischer Säuren es thun, durch Kochen mit Alkalien unter Eliminirung alles Aethyls in der Form von Alkohol vollkommen zersetzt wird. Das dabei entstehende Kaliumsalz der äthylisirten Milchsäure liefs Kolbe schliefsen, dieselbe sei eine Propionsäure, in deren Aethyl ein Wasserstoffatom durch Oxyäthyl substituirt sei. Die äthylisirte Milchsäure ist also Oxyäthylpropionsäure :

$$HO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ C_4H_5O_2\end{matrix}\right)[C_2O_2],\ O.$$

Es kann in dieser Formel der Anschuung Kolbe's ein neuer Einwand gemacht werden : Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf die äthylisirte Milchsäure bleibt nämlich nach

*) Wurtz und Friedel a. a. O.

ihr unverständlich. Butlerow *) hat gezeigt, dafs durch Jodwasserstoff zunächst ein Atom Aethyl als Jodäthyl eliminirt wird, wobei gewöhnliche Milchsäure entsteht. Diese wird erst durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoff zu Propionsäure reducirt. Wenn nun, nach Kolbe's Formel, das einfache Oxyäthyl der Milchsäure so leicht durch das genannte Reagens zu Aethyl reducirt wird, so sollte man denselben Vorgang auch für das dem Wasserstoff des Aethyls substituirte Oxyäthyl der äthylisirten Milchsäure erwarten, d. h. es sollte, wie Butlerow ursprünglich auch vermuthete, eine Milchsäure von um je vier Aequivalente höherem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entstehen :

$$HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)[C_2O_2],\,O + 2\,HJ = HO\,.\,C_4H_5[C_2O_2],\,O + J_2 + 2\,HO$$

$$HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)\end{matrix}\right)[C_2O_2],\,O + 2\,HJ = HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5\end{matrix}\right)[C_2O_2],\,O + J_2 + 2\,HO,$$

während der Procefs in der That zuerst nach der Gleichung

$$HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)\end{matrix}\right)[C_2O_2],\,O + HJ = HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)[C_2O_2],\,O + C_4H_5,\,J$$

verläuft. Erst durch drei Molecule HJ entsteht eine Säure der Reihe $C_nH_{2n}\Theta_2$.

Nach meiner Anschauungsweise erscheint der Vorgang nichts weniger als auffallend :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2''H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ C''\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_2''H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ C''\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}.$$

Das positive Radical Aethyl, welches durch Alkalien nicht aus seiner Verbindung mit dem gleichfalls positiven Aethyliden ausgelöst werden kann, wird bei der Einwirkung des Jodwasserstoffes als Jodäthyl unter Substitution durch

---

*) Diese Annalen CXVIII, 325.

Wasserstoff eliminirt. Dafs die Affinität des Jods zu jenem Aethylatom stärker ist, als die des nicht nur mit Carbonyl, sondern gleichzeitig mit Aethyliden verbundenen Sauerstoffatomes zum Wasserstoff des Jodwasserstoffes, scheint mir weder auffallend noch gar undenkbar zu sein, um so weniger, als sich eben dieses erste Stadium des Processes schon durch die Einwirkung eines einzigen Moleculs Jodwasserstoff vollendet.

Es möge mir gestattet sein, an diesem Orte das Princip der von mir befolgten Nomenclatur anzudeuten. Wurtz nennt die äthylisirte Milchsäure einfach Aethylmilchsäure und stellt sie damit in Analogie zur Aethylschwefelsäure, überhaupt zu den sauren Aethern der ächt zweibasischen Säuren. Es ist klar, dafs dieses Verfahren nach meiner, eben so wie nach Kolbe's Anschauung nicht statthaft sein kann. Ich habe defshalb dem Unterschiede von derartigen Verbindungen durch die leicht hörbare Einschiebung des O-Lautes Ausdruck zu geben versucht. Aus ähnlichen Gründen bezeichnete ich schon früher die acetylisirte Milchsäure als Acetylomilchsäure, um sie nicht in irgend welche Beziehungen zu den Doppelanhydriden der Säuren zu bringen u. s. w.; die Chlorpropionsäure endlich habe ich Chloromilchsäure genannt, da sie unter dem Namen Chlormilchsäure für ein einfaches Product der Substitution eines Wasserstoffatomes des Milchsäureradicales durch Chlor genommen werden könnte.

Das von Wurtz entdeckte Diäthylderivat der Milchsäure erscheint auch nach meiner Schreibweise nicht mehr als neutraler Milchsäureäther, den wir vielmehr in der von Strecker schon früher*) dargestellten Verbindung besitzen, es ist vielmehr der Aethyläther der Aethylomilchsäure, das *Aethyl-Aethylolactat* :

---

*) Diese Annalen LXXXI, 247.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ \overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{C\Theta}\end{matrix}\right)\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Dafs dieser Aether mit Ammoniak kein den Amiden zweibasischer Säuren entsprechendes Diamid liefert, ist danach vollkommen verständlich, denn die Alkoholdoppeläther werden durch Ammoniak unseres Wissens nicht zersetzt. Das dem Aethyliden direct verbundene Aethylatom kann durch Ammoniak nicht entfernt werden. Wie aus dem Aethyl-Lactat Lactamid entsteht :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{C\Theta}\end{matrix}\right)\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + H_3N = \left.\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{C\Theta}\end{matrix}\right)\\ H_2\end{matrix}\right\}N,$$

so liefert das Aethyl-Aethylolactat unter denselben Umständen Aethylolactamid *) :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ \overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{C\Theta}\end{matrix}\right)\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + H_3N = \left.\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ \overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{C\Theta}\end{matrix}\right)\\ H_2\end{matrix}\right\}N.$$

5) *Lactamid und Alanin.* — Die eigenthümliche Natur der Milchsäure bethätigt sich ganz besonders augenfällig in der Existenz dieser beiden isomeren und doch in ihren Eigenschaften so sehr von einander abweichenden Amidderivate.

Wie Kolbe schon gezeigt hat, ist das Lactamid das eigentliche neutrale Amid der Milchsäure; nach Entstehung sowohl als nach seinen allgemeinen Eigenschaften steht es zur Milchsäure in demselben Verhältnisse, wie das Acetamid zur Essigsäure. Oben wurde seine genetische Gleichung bereits angeführt und daraus die Formel

---

*) Diese Annalen CXII, 234.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{matrix}\right\}O\\ \overset{''}{CO}\end{matrix}\right)\\ H_2\end{matrix}\right\}N$$

abgeleitet. Die chemische Indifferenz der Verbindung erklärt sich wie die aller Amide einbasischer Säuren durch den Umstand, dafs der ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks substituirende Atomencomplex $C_3H_5O_2$ durch den einen *negativen* Wirkungswerth des Carbonyls an den einen *positiven* Wirkungswerth des Stickstoffatoms gebunden ist — die beiden Gegensätze gleichen sich dadurch vollkommen aus : das Lactamid zeigt weder die Eigenschaften einer Säure noch die einer basischen Verbindung.

Ganz anders das *Alanin.* Dasselbe ist zweifellos als organische Säure zu betrachten, eben so zweifellos aber hat es auch die Natur eines basischen Amides, das mit den Alkoholaminbasen in Parallele zu stellen ist, denn es vereinigt sich wie diese und das Ammoniak mit den Säuremoleculen ohne Elimination von Wasser zu salzartigen Verbindungen.

Kolbe hat in seiner Alaninformel nur die erstere Eigenschaft zum Ausdruck gebracht :

$$HO\ .\ C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ H_2N\end{matrix}\right)[C_2O_2],O,$$

das Alanin ist danach Amidopropionsäure. Die zweite Seite in der Natur dieses Körpers dagegen tritt durchaus nicht hervor.

Könnte man nun zwar auch nach jenem Ausdrucke das salzsaure und salpetersaure Alanin formuliren :

$$HO\ .\ C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ H_2NHCl\end{matrix}\right)[C_2O_2],\ O \quad \text{und}$$

$$HO\ .\ C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ H_2NHO\ .\ NO_5\end{matrix}\right)[C_2O_2],\ O,$$

so fehlt diesen Formeln doch jede Analogie mit anderen ähnlichen Verbindungen.

Dafs nach meiner Anschauungsweise das Alanin einen Ausdruck erhalten mufs, der diese Doppelnatur als basisches Amid und Amidsäure gleichmäfsig zur Anschauung bringt, halte ich für eine ihrer Hauptstützen. Entstehung und Eigenschaften des Alanins führen auf die Formel :

$$\left.\begin{array}{l}\left(\begin{array}{l}\overset{''}{C_2}H_4\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''}{CO}\\ H\end{array}\right\}O\end{array}\right)\\ H_2\end{array}\right\}N.$$

Nach Kolbe *) entsteht es aus der Chloromilchsäure durch Einwirkung von Ammoniak wie andere basische Amide aus den Halogenverbindungen der Alkoholradicale :

$$\left.\begin{array}{l}Cl\\ C_2H_5\end{array}\right\} + H_3N = \left.\begin{array}{l}Cl\\ H\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}C_2H_5\\ H_2\end{array}\right\}N.$$

$$\left.\begin{array}{l}Cl\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''}{C_2}H_4\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''}{CO}\\ H\end{array}\right\}O\end{array}\right)\end{array}\right\} + H_3N = \left.\begin{array}{l}Cl\\ H\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}\left(\begin{array}{l}\overset{''}{C_2}H_4\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''}{CO}\\ H\end{array}\right\}O\end{array}\right)\\ H_2\end{array}\right\}N.$$

Das Alaninmolecul hat die Eigenschaften *basischer* Amide, weil in ihm wie in diesen der ein Wasserstoffatom substituirende Atomencomplex $C_3H_5O_2$ mit einem *positiven* Aequivalenzwerthe des Aethylidens dem Stickstoffatom vereinigt ist — es ist aber zugleich auch eine *Säure*, weil das, dem Carbonyl direct vergesellschaftete, defshalb durch positive Radicale vertretbare Wasserstoffatom sich noch unverändert darin findet. Danach ist

$$\text{salzsaures Alanin} = \left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left(\begin{array}{l}\overset{''}{C_2}H_4\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''}{CO}\\ H\end{array}\right\}O\end{array}\right)\\ H_3\end{array}\right\}N\\ Cl\end{array}\right\}$$

$$\text{Barytanalin} = \left.\begin{array}{l}\left(\begin{array}{l}\overset{''}{C_2}H_4\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''}{CO}\\ Ba\end{array}\right\}O\end{array}\right)\\ H_2\end{array}\right\}N$$

*) Diese Annalen CXIII, 220.

und auch die Verbindungen des Alanins mit Salzen finden ihren rationellen Ausdruck in der Formel; so z. B.:

$$\text{Silbernitrat-Alanin} = \left.\begin{matrix}\left.\left(\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4} \\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{CO} \\ Ag\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\right\} N \\ H_3 \\ NO_2\end{matrix}\right\} O.$$

6) *Wasserfreie Milchsäure, Lactid und die Polymilchsäuren.* — Die s. g. wasserfreie Milchsäure von Pelouze verhält sich zur Milchsäure ihrer Zusammensetzung nach wie die Anhydride einbasischer Säuren zu diesen; sie bildet sich aber durch blofses Erhitzen auf 130°, während die einbasischen Säureanhydride durchaus nicht durch Erwärmen der Säuren dargestellt werden können.

Im Lactid dagegen hat die Milchsäure ein zweites Anhydrid, welches zu ihr in demselben Verhältnisse steht, wie die Anhydride ächt zweibasischer Säuren zu diesen. Seine Entstehungsweise stimmt mit diesem Verhältnisse überein; die Milchsäure aber ist eine einbasische und nicht eine zweibasische Säure.

Da ich gegenwärtig mit ausführlicherer Untersuchung der wasserfreien Milchsäure und ihrer Metamorphosen beschäftigt bin, so begnüge ich mich mit einer kurzen Andeutung ihrer vermuthlichen Constitution.

Betrachtet man sie einfach als Anhydrid der einbasischen Milchsäure, so würde sie die Formel

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ \overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}O \\ \overset{''}{CO}\end{matrix}\right) \\ \left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ \overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}O \\ \overset{''}{CO}\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\} O$$

entsprechend dem Propionsäureanhydrid

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ \overset{''}{C}O\end{matrix}\right)\\ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ CO\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}O$$

erhalten. Dann aber bleibt ihre Entstehung ganz unerklärlich. Ich vermuthe, und glaube schon jetzt Bestätigungen für diese Vermuthung zu besitzen, dafs sie vielmehr die Natur eines zusammengesetzten Aethers hat. Solche entstehen oft bei einfachem Erhitzen einer Säure und eines Alkohols unter Austritt von Wasser. Da wir oben gesehen haben, wie sich die Milchsäure bald als Säure, bald als Alkohol verhalten kann, je nachdem das mit dem Carbonyl oder das mit dem Aethyliden verbundene Wasserstoffatom substituirt wird, so hat die Annahme viel Wahrscheinlichkeit für sich, dafs beim Erwärmen auf 130⁰ ein Molecul Milchsäure als Alkohol sich mit einem anderen Molecul, welches als Säure wirkt, zu s. g. wasserfreier Milchsäure umsetzt :

Propionsäure — Aethylalkohol — Aethylpropionat

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C_2H_5\\ \overset{''}{C}O\end{matrix}\right)\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C_2H_5\\ \overset{''}{C}O\end{matrix}\right)\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{matrix}\right\}O\\ \overset{''}{C}O\end{matrix}\right)\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ \left(\begin{matrix}\overset{''}{C_2}H_4\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}O\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{matrix}\right\}O\\ \overset{''}{C}O\end{matrix}\right)\\ \left(\begin{matrix}\overset{''}{C_2}H_4\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}O\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Die bisher bekannten Eigenschaften der s. g. wasserfreien Milchsäure — ihre Unlöslichkeit in Wasser, doch allmälige Umsetzung mit diesem, namentlich beim Kochen und vorzugsweise bei der Gegenwart stark basischer Hydrate — widerstreiten dieser Anschauung durchaus in keinem Punkte, denn auch die zusammengesetzten Aether sind meist unlös-

lich in Wasser, setzen sich beim Erhitzen mit diesem in Alkohol und Säure um und werden durch kochende Alkalilösungen zerlegt. Ich hoffe bald thatsächliche Mittheilungen aus den Resultaten meiner betreffenden Arbeiten machen zu können und werde dann ausführlicher auf diese und andere Verhältnisse zurückkommen.

Auch die Entstehung des *Lactides* aus unserem s. g. Anhydrid wird dann seine Erklärung finden. Ich will vorläufig nur erwähnen, dafs man die Constitution desselben ohne Zweifel so wird auffassen müssen, dafs Aethyliden und Carbonyl noch wie in der Milchsäure selbst durch den Gegensatz je eines Aequivalenzwerthes beider diaffiner Radicale verbunden sind. Die beiden restirenden Wirkungswerthe, je einer in beiden Radicalen, erhalten ihre äquivalente Neutralisation durch den gemeinschaftlichen Gegensatz zu dem diaffinen Sauerstoffatome. Ein anschauliches Bild dieser Constitution gäbe die Formel

$$\begin{array}{l} \overset{\prime\prime}{C}_2H_4 \\ \overset{\prime\prime}{CO} \end{array} \overset{\prime\prime}{O}.$$

Auch die Besprechung der von Wurtz und Friedel entdeckten Polylactylverbindungen verschiebe ich bis dahin und bemerke hier nur, dafs die Entstehung des sogenannten Dilactyläthers, wenn derselbe, wie die Verfasser behaupten, wirklich der s. g. wasserfreien Milchsäure entspricht, meine Auffassung der Natur derselben entschieden unterstützt.

Um diese theoretischen Erörterungen nicht allzuweit auszudehnen, übergehe ich die Formulirung der Homologen und Analogen der Milchsäure. Es versteht sich von selbst, dafs für dieselben die vorstehend entwickelten Anschauungen anwendbar sein werden, und dafs jeder Chemiker diese Anwendung für jeden speciellen Fall selbst mit Leichtigkeit vor-

nehmen kann. Bezüglich der Formeln für die Derivate der Glycolsäure verweise ich auf die ausführlichen und reichhaltigen Untersuchungen von Heintz *) und die in diesen enthaltenen eingehenden theoretischen Erörterungen, welche zu ganz ähnlichen Ansichten über die Natur der betreffenden Körper gelangen, wie ich sie in Vorstehendem für die Milchsäure und ihre Derivate ausführlicher entwickelt habe.

Durch die von mir eingeschlagenen synthetischen Methoden sind, wie ich glaube, die Wege zur Gewinnung entsprechender, homologer wie analoger Verbindungen angedeutet. Ich lasse die allgemeine Anwendbarkeit derselben gegenwärtig prüfen und bin zum Theil auch selbst mit Untersuchungen in dieser Richtung beschäftigt. Ich glaube, dafs zu jeder der gewöhnlichen Milchsäure entsprechenden Säure eine isomere Parasäure wird dargestellt werden können. In der aromatischen Gruppe liegen derartige Verhältnisse zwischen Oxybenzoësäure und Salicylsäure, Mandelsäure und Kresotinsäure u. s. w. entschieden schon vor.

So wird z. B. der von Wurtz aus dem Butylenglycol gewonnenen Butolactinsäure eine Parabutolactinsäure entsprechen, welche beide nach der Formel

$$\left.\begin{array}{l} \overset{''}{\text{CO}} \\ \left.\begin{array}{l}\overset{''}{\text{C}_3\text{H}_6} \\ \text{H}\end{array}\right\}\text{O} \\ \qquad \text{H}\end{array}\right\}\text{O}$$

zusammengesetzt sein werden, nur mit dem Unterschiede, dafs die eine von ihm Propylen, die andere „Propyliden" enthält. In der *Acetonsäure* **) kennen wir eine diesen

*) Vorzugsweise : Ueber die Constitution der Oxacetsäuren, Pogg. Ann. CXIV, 440 und Ueber dem Ammoniaktypus angehörige org. Säuren, diese Annalen CXXII, 257.

**) Städeler, diese Annalen CXI, 320.

beiden isomere dritte Säure. Städeler hält sie für das Analogon der Paramilchsäure :

$$\left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \frown \left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \frown \left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ \Theta_2H_3 \end{matrix}\right\}$$

Paramilchsäure Acetonsäure;

ich glaube indessen diese Ansicht auf Grund der Synthese der Paramilchsäure fallen lassen zu müssen. Das Analogon der letzteren mufs Propylen Θ_3H_6 enthalten; das Aceton ist indessen weder dem Propylenoxyd identisch, noch hat die Annahme, dafs seine Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sich beim Eintritte in das Acetonsäuremolecul zu diesem umgruppiren, irgend welche Wahrscheinlichkeit für sich.

$$\Theta_3H_6 \,.\, \Theta \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2}H_3^{\prime\prime} \\ \Theta H_3 \end{matrix}\right) . \Theta$$

Propylenoxyd Aceton.

Ganz einfach und mit den Thatsachen vereinbar dagegen ist die Annahme, dafs die Acetonsäure zur Butolactinsäure in demselben Verhältnifs stehe wie Aceton zum Propionaldehyd, zur gewöhnlichen Milchsäure dagegen wie Aceton zum Acetaldehyd :

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2H_3} \\ H \end{matrix}\right) . \Theta \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2H_3} \\ \Theta H_3 \end{matrix}\right) . \Theta \qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_5} \\ H \end{matrix}\right) . \Theta$$

Acetaldehyd Aceton Propionaldehyd

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta} \\ \left(\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_3} \\ H \end{matrix}\right)\Theta \\ H \end{matrix}\right] \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \qquad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta} \\ \left(\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_3} \\ \Theta H_3 \end{matrix}\right)\Theta \\ H \end{matrix}\right] \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \qquad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta} \\ \left(\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{\Theta_3H_5} \\ H \end{matrix}\right)\Theta \\ H \end{matrix}\right] \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

Milchsäure Acetonsäure Butolactinsäure.

Zum Schlusse füge ich noch einige Bemerkungen zur Beantwortung von Einwürfen bei, welche Erlenmeyer *) meiner Milchsäureformel macht. Er fufst dabei auf der kurzen

*) Zeitschrift für Chemie u Pharmacie VI, 91 bis 94.

theoretischen Einleitung, welche ich meinen ersten Mittheilungen voranstellte und die ich dadurch selbst als nicht erschöpfende characterisirt habe, dafs ich die in Vorstehendem gebrachten Entwickelungen als theoretische Monographie der Milchsäure ankündigte.

Wenn Erlenmeyer sagt, er sehe nicht ein, was meine Anschauungsweise vor der von Kolbe voraus habe, ja sogar was sie von dieser unterscheide, so hoffe ich nunmehr wenigstens letzteres genügend dargethan zu haben. Wenn Erlenmeyer ferner findet, man könne ohne Scrupel behaupten, dafs das Oxyäthyl von Kolbe ein unvollkommenes, Aethyliden enthaltendes Molecul sei und als solches wie ein monaffines Radical wirke, so liegt eben in dieser Behauptung der Grundgedanke, von dem meine ganze Ansicht getragen wird und welchen ich von vornherein unzweideutig entwickelt habe. Ja ich gehe so weit, zu behaupten, dafs alle zusammengesetzten Radicale unvollkommene Molecule sind, d. h. nach den Gesetzen der äquivalenten Neutralisation, was ihre allgemeineren Eigenschaften und namentlich ihren chemischen Wirkungswerth anbetrifft, aus ihren Elementaratomen abgeleitet werden können, und dafs die Erkenntnifs dieses Zusammenhanges zwischen Aequivalenz der zusammengesetzten Radicale mit Aequivalenz und Zahl der sie constituirenden Elementaratome eine der Hauptaufgaben ist, nach denen die theoretische Chemie zu streben hat. Dafs die Theorie Kolbe's diesen Weg ihrer ganzen Anlage nach gehen mufs und ihn in der That auch am consequentesten von allen Anschauungsweisen verfolgt, halte ich, nicht wie einige Chemiker wollen für ein voreiliges, überkühnes und willkürliches Verfahren, sondern gerade für ihr Hauptverdienst. Wenn ich mich nun auch der Kolbe'schen Schreibweise nicht bedienen kann, schon aus dem einfachen Grunde nicht, weil Kolbe, alle physikalischen und chemischen Verhältnisse

unbeachtet lassend, das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs für das Atomgewicht hält und eben so auch das Kohlenstoffatom = 6 u. s. w. annimmt, so bin ich doch der festen Ueberzeugung, dafs die Vorzüge der Kolbe'schen Anschauungs- und Schreibweise mit den Fundamentalanschauungen einer sachgemäfsen, nicht in todten Mechanismus zurücksinkenden Typentheorie, welche den „Typus" nicht für das Wesentlichste an der Constitutionsformel hält, durchaus vereinbar sind. Wenn daher Erlenmeyer behauptet, es sei gleichgültig, ob man das in der Milchsäure als monaffines Radical wirkende Molecul $\left.\begin{matrix}C_2H_4^{''}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ oder mit Kolbe $C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\H\Theta\end{matrix}\right)$ schreibe, oder wohl auch $\left.\begin{matrix}C_2H_4^{''}\\H\Theta\end{matrix}\right)'$, so könnte ich mich damit einverstanden erklären, wenn man darin *consequent* verfahren, d. h. wenn man überhaupt den extraradicalen Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von $H\Theta$ mit den Radicalen verbunden schreiben will. Dann würde der Aethylalkohol zu Aethylwasserstoff, in welchem ein Wasserstoffatom durch $H\Theta$ substituirt ist :

$$\underset{\text{Aethylwasserstoff}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}}\qquad\qquad\underset{\text{Aethylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\Theta\end{matrix}\right\}}$$

In ähnlichem Verhältnifs zu einander würden dann der Aldehyd und die Essigsäure stehen, sobald man nämlich den Aldehyd als Acetylwasserstoff auffafst :

$$\underset{\text{Aldehyd}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}}\qquad\qquad\underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\Theta\end{matrix}\right\}}$$

Dann aber gebraucht man nur den Typus Wasserstoff als Ausdruck aller Constitutionsverhältnisse. Es ist nur sehr fraglich, ob unter jetzigen Verhältnissen diese Vereinfachung zweckmäfsig ist.

Diese Consequenzen hat aber weder Erlenmeyer noch Kolbe gezogen; im Sinne Kolbe's liegt im Gegentheile nach seiner eigenen Darstellung ganz unzweifelhaft, dafs das Radical HO_2, welches im Oxyäthyl für H steht, ein ganz besonderer Körper : „entweder Wasserstoffsuperoxyd oder eine isomere Substanz" ist. Dadurch wird auch das Radical Oxyäthyl zu einem ganz besonderen, es wird in ihm gewissermafsen eine *neue Art* von Alkoholradicalen entdeckt. Wenn man aber zwei Anschauungsweisen für identisch erklären, den Unterschied derselben nur „in der Schreibweise und Benennungsweise" finden will, so mufs man sicher jede wirklich streng in dem Sinne dessen, der sie ausgesprochen hat, nehmen.

Ich habe früher *), gewissermafsen als theoretisches Programm meiner Arbeiten über den vorliegenden Gegenstand, ausgesprochen, dafs ich mir die Aufgabe gestellt habe, da die Ansichten von Wurtz und Kolbe „der noch mangelnden Verschmelzung fähig sein müssen", die „Frage nach der Constitution der Säuren der Milchsäurereihe wo möglich einer versöhnenden Entscheidung zuzuführen." Zugleich aber suchte ich auch den Ansichten, welchen Städeler und, in Bezug auf die Derivate der Glycolsäure, Heintz in ihren Formeln Ausdruck geben, gerecht zu werden. Dafs ich mir nicht einbilde, etwas total Neues in meinen theoretischen Erörterungen geliefert zu haben, geht, denke ich, aus der ganzen Behandlungsweise des Gegenstandes von Anfang bis Ende genugsam hervor.

Zürich, den 22. Mai 1863.

---

*) Diese Annalen CXXV, 43.

Untersuchungen über abnorme Dampfdichten;

von *A. Cahours* *).

In einer Inauguraldissertation, welche ich im März 1845 bei der Facultät der Wissenschaften zu Paris einreichte, zeigte ich, dafs die Dämpfe gewisser Flüssigkeiten sich erst bei Temperaturen, welche beträchtlich weit über den Siedepunkten liegen, so wie permanente Gase verhalten. Bestimmt man die Dichte eines dieser abnormen Dämpfe von der Siedetemperatur der ihn liefernden Flüssigkeit an bis zu der Temperatur, wo die die Dampfdichte ausdrückende Zahl sich nicht mehr ändert, so kann man, wenn man diese Bestimmungen für nur wenig von einander abstehende Temperaturen ausführt, sich leicht davon überzeugen, dafs für einen solchen Dampf bis zu jener Grenze kein eigenthümliches, einem bestimmten Zustand entsprechendes Gleichgewicht existirt, sondern dafs bei graphischer Darstellung der Beobachtungsresultate die verschiedenen Punkte einer Curve angehören, welche sich mehr und mehr der Abscissenaxe nähert und endlich ihr parallel wird und diefs bis dahin bleibt, wo die das Molecul zusammensetzenden Elemente aus einander fallen.

Diese Anomalie, welche man bei den verschiedenartigsten Substanzen (unzerlegbaren Körpern, Säuren, flüchtigen Oelen, Chlorverbindungen) beobachtet, scheint unabhängig zu sein von der Natur der Wandungen der die Dämpfe enthaltenden Gefäfse, was ich in der Art festgestellt habe, dafs ich Platindrähte und Platinblech in die zur Aufnahme des Dampfes bestimmten Gefäfse brachte; dasselbe ergiebt sich bei An-

*) Compt. rend. LVI, 900.

wendung von Ballons, welche innen versilbert sind. Könnte man die Anomalie nicht dem Umstande zuschreiben, dafs bei Temperaturen, welche dem Siedepunkt der Flüssigkeit und ihrer Umwandlung zu Dampf nahe liegen, ein Theil der Flüssigkeit in dem Dampf gelöst ist und so die Zahl, welche die Dichte desselben ausdrückt, vergröfsert? Die Menge Flüssigkeit, welche im Dampf gelöst diesen sättigt, wäre in dem Mafse, als die Temperatur steigt, kleiner und zuletzt verschwindend, und erst von dieser Grenze an würde der Dampf den Gesetzen folgen, welche für die permanenten Gase gelten.

Wenn eine bestimmte Verbindung gegeben ist, welche einen abnormen Dampf liefern kann, so läfst sich die Frage aufwerfen, welche Abänderung in der Molecularconstitution dieses Dampfes durch die Substitution gewisser Elemente an die Stelle solcher, die in dieser Verbindung enthalten sind, hervorbringen möge.

Betrachten wir, um einen bestimmten Fall ins Auge zu fassen, die Essigsäure, deren Dampf diese Anomalie in der auffallendsten Weise zeigt. Drücken wir mit Gerhardt die Constitution dieser Verbindung durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ aus, so können wir nach Belieben in diesem Molecul Substitutionen vor sich gehen lassen : des Wasserstoffs im Radical Acetyl, oder des Wasserstoffs oder des Sauerstoffs aufserhalb dieses Radicals. Die von mir in dieser Beziehung angestellten Versuche führen nun zu der Schlufsfolgerung, dafs, wenn man in dieser Verbindung den aufserhalb des Radicals stehenden Wasserstoff durch solche Körper substituirt, welche flüchtige Verbindungen ergeben, die verschiedenen in dieser Art resultirenden Substanzen nicht mehr bezüglich ihrer Dampfdichte solche Anomalieen zeigen, wie ich sie für die normale Essigsäure gefunden habe. So bilden

das essigsaure Methyl, das essigsaure Aethyl, das essigsaure Amyl und selbst die wasserfreie Essigsäure — welche von der normalen Essigsäure nur dadurch verschieden ist, dafs sie ein zweites Aequivalent Acetyl an der Stelle des aufserhalb des Radicals stehenden Wasserstoffatoms enthält — Dämpfe, welche sich ganz normal und schon bei Temperaturen, die ihren Siedepunkten sehr nahe liegen, wie wahre Gase verhalten. Davon kann man sich leicht durch die Ansicht der folgenden Tabelle überzeugen :

	Siedep.	Temperatur, bei welcher die Dampfdichte bestimmt wurde	Gefundene Dampfdichte	Theoretische Dampfdichte
Essigs. Methyl	58°	77°	2,595	2,585
Essigs. Aethyl	74	98	3,087	3,079
Essigs. Amyl	125	148	4,602	4,558
Wasserfreie Essigsäure	137-138	152	3,673	3,562
	"	172	3,580	"
	"	185	3,563	"
	"	228	3,534	"
	"	242	3,487	"
	"	255	3,489	"

Wenn man hingegen ein Wasserstoffatom innerhalb des Radicals Acetyl ersetzt, so tritt die Anomalie, welche die normale Säure zeigt, wiederum auf, aber in weniger stark hervortretender Weise, wie diefs die folgende Tabelle ersehen läfst :

	Siedep.	Temperatur, bei welcher die Dampfdichte bestimmt wurde	Gefundene Dampfdichte	Theoretische Dampfdichte
Monochloressigsäure	188°	203°	3,810	3,278
	"	208	3,762	"
	"	222	3,559	"
	"	240	3,445	"
	"	261	3,366	"
	"	270	3,283	"

Ersetzt man den aufserhalb des Radicals stehenden Sauerstoff durch einen analogen Körper, z. B. durch Schwefel, so zeigt sich die Anomalie in weit schwächerem Grade, wie ich diefs namentlich nachgewiesen habe durch Versuche mit farbloser Thiacetsäure, von deren Reinheit ich mich überzeugt hatte. Aber es ist hier unmöglich, die Curve zu ziehen, welche die Abnahme der Dampfdichte bis zum Constantwerden der letzteren darstellt, weil die Thiacetsäure schon bei etwa 40° oberhalb ihres Siedepunktes Zersetzung erleidet. Ich mufs mich also begnügen, die Zahlen anzugeben, welche ich bis zu der Temperatur, bei welcher die Zersetzung sich zeigt, erhalten habe :

	Siedep.		Temperatur, bei welcher die Dampfdichte bestimmt wurde	Gefundene Dampfdichte	Theoret. Dampfdichte
Thiacetsäure	93-95°	farblos	110°	2,936	2,634
	„	farblos	115	2,889	„
	„	schwach röthlichgelb	131	2,778	„
	„	röthlich	138	2,734	„
	„	rothbraun	151	2,864	„

Die vorstehenden Versuche zeigen also in der deutlichsten Weise, dafs, wenn in dem Dampf der Essigsäure das basische Wasserstoffatom durch einen ähnlich functionirenden Körper ersetzt wird, die Anomalie verschwindet, während sie fortdauert, wenn Wasserstoff im Radical ersetzt wird. Da aber bei dem hier betrachteten Beispiel in dem letzteren Falle der sich substituirende Körper entgegengesetzte Eigenschaften besitzt wie der, welchen er ersetzt, so wäre es von Interesse zu untersuchen, ob dasselbe noch stattfände, wenn 1 At. Wasserstoff innerhalb des Radicals ersetzt würde durch einen chemisch ähnlich functionirenden Körper, wie Methyl, Aethyl u. s. w. Unglücklicher Weise sind alle Versuche, welche ich angestellt habe um die Aethylessigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_2(C_4H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ entstehen zu lassen, bis jetzt erfolglos ge-

wesen, so dafs ich nicht sagen kann, ob das Radical Aethyl, welches bei Substitution an die Stelle des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs die Anomalie aufhebt, diefs auch noch bei Substitution an die Stelle von Wasserstoff im Radical Acetyl thut. — Ich habe mich auch noch davon überzeugt, dafs die Buttersäure ganz ähnliche Resultate ergiebt, wie die eben mitgetheilten.

Ich gehe jetzt zu Betrachtungen anderer Art über.

Gay-Lussac hat in seinen schönen Untersuchungen über die Verbindung gasförmiger Körper gezeigt, dafs bei der Vereinigung zweier Gase nach gleichen Volumen die entstehende Verbindung ein Volum erfüllt, welches der Summe der Volume der zusammentretenden Gase gleich ist, während man immer eine mehr oder weniger starke Contraction wahrnimmt, wenn die Gase sich nach ungleichen Volumen vereinigen. Man kennt nur zwei Ausnahmen von diesem Gesetz : die Chlorkohlensäure (das Chlorkohlenoxyd) und die Chlorschwefelsäure *).

Bringt man gleiche Volume Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas zusammen, so vereinigen sie sich vollständig, und die daraus hervorgehende ganz neutrale Verbindung erfüllt nach Mitscherlich und Deville im Dampfzustand ein Volum, welches der Summe der Volume der zusammengetretenen Gase genau gleich ist, nämlich 8 Vol.

Cannizzaro, H. Kopp, Pebal, Wanklyn und Robinson erklären diese Raumerfüllung aus dem Zerfallen dieses Salzes in seine Bestandtheile, was man aber nicht mehr annehmen kann, seitdem Deville durch seine schönen Versuche gezeigt hat, dafs der Salmiak, weit davon entfernt

---

*) Eine beachtenswerthe Ausnahme ist auch die Vereinigung von 1 Vol. Quecksilberdampf mit 1 Vol. Chlorgas zu 1 Vol. Quecksilberchloriddampf. *Kp.*

zu zerfallen, mehr Beständigkeit zeigt als der eine seiner Bestandtheile, das Ammoniak. Es ist diefs nicht eine vereinzelt dastehende Thatsache; ich habe schon vor längerer Zeit dargethan, dafs das Phosphorsuperchlorid, dessen Molecul auch 8 Vol. Dampf entspricht und welches ich defshalb als aus der Verbindung gleicher Volume Phosphorchlorür und Chlor hervorgehend betrachtete, diese Condensation schon bei weit niedrigeren Temperaturen zeigt, als die ist, bei welcher die Verbindung zerfallen kann.

Bei dem Zusammenbringen von Chlorwasserstoffsäure mit Terpentinöl, Amylen, Caproylen, Caprylen u. a. vereinigen sich 4 Vol. des Kohlenwasserstoffs, ähnlich wie es das Ammoniak thut, mit 4 Vol. Chlorwasserstoffsäure zu Verbindungen, die wie der Salmiak neutral sind; man könnte somit erwarten, dafs die entstehenden Verbindungen auch eine Condensation auf 8 Vol. ergeben. Diefs ist aber nicht der Fall; meine Versuche haben gezeigt, dafs für diese Verbindungen wie bei der Mehrzahl der flüchtigen organischen Verbindungen das Molecul 4 Vol. Dampf entspricht. Es geht diefs aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

	Siedep.	Temperatur, bei welcher d. Dampfdichte bestimmt wurde	Gefundene Dampfdichte	Theoret. Dampfdichte für 4 Vol.
Verbindung von Chlorwasserstoffs. u. Terpentinöl		237°	6,121	6,050
		244	6,045	„
Chlorwasserstoffs. Amylen	85-90°	141	3,750	3,721
„ Caproylen	108-112	162	4,256	4,214
„ Caprylen	155-160	196	5,311	5,200

Wie soll man die Verschiedenheit, welche sich für diese beiden, anscheinend so ganz ähnlichen Fälle zeigt, erklären? Warum entspricht das Molecul Salmiak 8 Vol. Dampf, während das Molecul der Verbindungen von Chlorwasserstoffsäure mit Terpentinöl, Amylen, Caproylen oder Caprylen nur 4 Vol. entspricht. Es scheint mir leicht, hierauf zu antworten.

Bei der Vereinigung von Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas, zwei mit ganz entgegengesetzten Eigenschaften begabten Körpern deren Sättigungsvermögen sich gegenseitig vollkommen befriedigt, findet so zu sagen einfache Nebeneinanderlagerung der beiden zusammengebrachten binären Verbindungen statt, so dafs jede noch nach der Vereinigung die ihr nach ihrer Constitution zukommenden Eigenschaften behält. Bringt man hingegen Chlorwasserstoff mit Amylen und den damit homologen Kohlenwasserstoffen zusammen, in welchen das Sättigungsvermögen des Kohlenstoffs nicht befriedigt ist, so findet ein Bestreben statt zur Bildung von Verbindungen von der Form $C_{2m}H_{2m}X_2$, wo X_2 einen unzerlegbaren Körper (H_2, Cl_2, Br_2, Cy_2 u. s. w.) oder das Aequivalent von mehreren solchen Körpern (HCl, HBr u. s. w.) bedeutet. In dem Molecul der in dieser Art entstehenden Verbindungen existirt das Chlor oder Brom nicht mehr in Form von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure als dem einen, an einen sie neutralisirenden Körper gebundenen Bestandtheil, und auch nicht in Form von Chlor oder Brom an ein den Metallen vergleichbares Radical gebunden; sondern das Chlor oder Brom ist hier gleichsam im latenten Zustand enthalten, und der unbestreitbare Beweis hierfür liegt in der Thatsache, dafs diese Verbindungen sich gegen eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber indifferent verhalten, während der Salmiak dadurch sofort unter Bildung von Chlorsilber zersetzt wird. Die Bezeichnung: chlorwasserstoffsaure und bromwasserstoffsaure Verbindungen, welche man den in solcher Art entstandenen Körpern beilegt, ist offenbar eine ungeeignete; besser betrachtet man sie als Substanzen, welche dem Chloramyläther, Bromamyläther u. s. w. isomer sind und sich davon nur durch eine gröfsere Tendenz unterscheiden, sich zu den Wasserstoffsäuren und den Kohlenwasserstoffen zu spalten, welche zu ihrer Bildung beigetragen haben.

Da die Essigsäure mit dem Ammoniak eine neutrale Verbindung bildet, durch Vereinigung gleicher Volume Essigsäuredampf und Ammoniakgas, so vermuthete ich, die Dampfdichte dieser Verbindung möge wie die des Ammoniaks einer Condensation auf 8 Vol. entsprechen. Die bei den von mir hierüber angestellten Versuchen erhaltenen Zahlen stimmen indessen in keiner Weise mit dieser Vermuthung überein. Da das neutrale essigsaure Ammoniak bei der Destillation Ammoniak verliert und sich zu zweifach-essigsaurem Salz umwandelt, war es ziemlich wahrscheinlich, dafs die von mir gefundene Dampfdichte dem letzteren Salze zugehöre; aber auch diefs ist nicht der Fall. Um über die Sache ins Klare zu kommen, erhitzte ich gut krystallisirtes essigsaures Ammoniak in einem Ballon im Oelbad auf etwa 200°; der hierbei sich entwickelnde Dampf zeigte bald alkalische, bald saure Reaction; der im Ballon gebliebene Rückstand war schön krystallisirt, zeigte weder saure noch alkalische Reaction, entwickelte mit Aetzkali erhitzt reichlich Ammoniak und siedete ohne Zersetzung regelmäfsig zwischen 218 und 220°. Er zeigte alle Eigenschaften des Acetamids, und die Analyse bestätigte die Identität mit demselben. Drei übereinstimmende Versuche ergaben mir für die Dampfdichte desselben im Mittel 2,10; die theoretische Dampfdichte desselben ist 2,06.

Die mit unorganischen Sauerstoffsäuren gebildeten Ammoniaksalze ergeben ähnliche Resultate; es ist somit nicht möglich, ihre Dampfdichte zu bestimmen und dadurch zu entscheiden, ob ihr Molecul dem der Ammoniaksalze der Wasserstoffsäuren vergleichbar ist.

Ueber die Krystallform des schwefelsauren Thalliums;

von *V. von Lang* *).

Die Krystalle des schwefelsauren Thalliums sind mit denen des schwefelsauren Kali's isomorph. Die untersuchten Krystalle des ersteren Salzes gehören auch dem rhombischen System an und zeigen die Flächen $\infty\breve{P}\infty \,.\, \infty\breve{P}2 \,.\, \infty P \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, P \,.\, \breve{P}\infty$, prismatisch in der Richtung der Hauptaxe ausgebildet und mit stark vorwaltenden Flächen $\infty\breve{P}\infty$ **). Das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe ist = 0,7319 : 1 : 0,5539; die wichtigsten Winkel sind, verglichen mit den entsprechenden am schwefelsauren Kali :

	Schwefels. Thallium beobachtet	Schwefels. Thallium berechnet	Schwefels. Kali
$P : P$ im brachydiag. Hauptschn.	132°12′	132°22′	131°8′
$\infty P : \infty P$ im makrodiag. „	. . .	72 24	73 28′
$\infty\breve{P}2 : \infty\breve{P}2$ im „ „	. . .	111 20	112 22
$\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ im bas. Hauptschn.	. . .	57 58	59 36
$\infty P : \infty\breve{P}\infty$	126 12	. . .	126 44
$\breve{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$	118 59	. . .	119 48

*) Im Auszug aus d. Philosophical Magazine [4] XXV, 248.

**) Der Habitus der Krystalle ist ganz der des Fig. 262 im Atlas zu meiner Krystallographie abgebildeten Krystalls von schwefelsaurem Kali. *Kp.*

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

14. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Campher, ätherische Oele und Harze;

von *Hugo Schwanert.*

Die Bildung der Camphersäure aus Campher bei anhaltendem Kochen desselben mit concentrirter Salpetersäure ist zwar schon seit Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt; aber bisher hat man es unterlassen, die in angegebener Weise sich bildende Camphersäure quantitativ zu bestimmen. Es ist noch immer die Frage unbeantwortet geblieben : ob *aller* Campher beim Kochen mit Salpetersäure sich in Camphersäure unwandele, diese das einzige Zersetzungsproduct desselben sei, oder ob er dabei nur theilweise in Camphersäure, theilweise in andere Producte zersetzt werde. Es sind zwar schon neben Camphersäure andere Producte beim Kochen des Camphers mit Salpetersäure erhalten worden, aber sie sind nicht untersucht, und es ist unentschieden geblieben, ob sie directe Zersetzungsproducte des Camphers oder der sich erst gebildet habenden Camphersäure seien.

Laurent *) beobachtete im Jahre 1837, dafs die beim Kochen des Camphers mit Salpetersäure sich ohne Entwickelung von Kohlensäure bildende Camphersäure aus einer, freie Salpetersäure und noch etwas Camphersäure gelöst enthaltenden Mutterlauge auskrystallisire, welche mit Ammoniak

*) Ann. chim. phys. [2] LXIII, 207.

neutralisirt durch Bleizuckerlösung gefällt werde, beim Verdampfen sich aber in einen dicken Syrup verwandele, der beim Destilliren neben Camphersäureanhydrid ein eigenthümliches Oel liefere. — Dieselbe Substanz erhielt Blumenau*) im Jahre 1848. Als er Campher mit Salpetersäure gekocht und die Flüssigkeit bis zum Auftreten weifser Dämpfe verdunstet hatte, hinterblieb bei langsamem Erkalten eine völlig klare, dem venetianischen Terpentin bis auf den Geruch gleichende Masse. Sie gab mit Wasser eine trübe Lösung, die sich beim Sieden klärte und langsam erkaltend sehr kleine, weifse, halbdurchsichtige, rindenförmig gruppirte Krystallkörnchen abschied, die im Aeufseren der Camphersäure nicht glichen. Die von diesen Krystallkörnchen getrennte Mutterlauge schied bei weiterer Concentration anfangs noch wenig von ersteren aus, verwandelte sich aber schliefslich wieder in eine klare terpentinähnliche Masse, die selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht fest wurde.

Sowohl die terpentinähnliche Masse, als die aus ihrer wässerigen Lösung sich ausscheidenden Krystallkörnchen hielt Blumenau für zwei verschiedene Säuren; er glaubte sie durch Schmelzung des mit Salpetersäure oxydirten Camphers oder der Camphersäure entstanden, bestätigte aber seine Ansicht nicht durch Versuche. Nur mit der krystallisirten Substanz stellte er einige Reactionen an, welche ihre Verschiedenheit von der Camphersäure darlegten, sie selbst aber als eine Säure characterisirten; die nicht krystallisirende terpentinähnliche Masse hat er nicht rein darzustellen versucht und geprüft. — Weitere Untersuchungen liegen über diese Zersetzungsproducte des Camphers nicht vor; es wird nur einmal von Gerhardt**) bemerkt, dafs die von Blumenau

---

*) Diese Annalen LXVII, 119.

**) Traité de Chim. org. III, 701.

beschriebene terpentinähnliche Substanz eine harzige Modification der Camphersäure (acide inactif?) zu sein scheine. Diese Ansicht wird aber nicht durch die von mir ausgeführten, nachfolgend beschriebenen Untersuchungen bestätigt.

Zunächst habe ich sämmtliche beim Sieden des Camphers mit Salpetersäure auftretenden Zersetzungsproducte kennen zu lernen gesucht, und zu dem Ende etwa 6 Pfund Laurineencampher in Portionen von je 1/2 Pfund in bekannter Weise mit dem 10- bis 12fachen seines Gewichts käuflicher Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. in Retorten erhitzt. Unter öfterem Zurückgiefsen der dabei in die Vorlagen überdestillirenden Flüssigkeit wurde das Erhitzen gewöhnlich 20 Stunden fortgesetzt. Dann war der anfangs als gelbes Oel auf der Säure schwimmende Campher vollständig verschwunden, es sublimirte kein Campher mehr in die Vorlage, und die zuerst sehr bedeutende Entwickelung von Untersalpetersäure liefs nach. In der darauf etwa zur Hälfte eingedampften Flüssigkeit krystallisirte nach dem Erkalten Camphersäure aus; die Mutterlauge derselben gab nach weiterem Verdunsten und Erkalten anfangs auch noch wenig Camphersäure, schliefslich aber wurde sie immer dickflüssiger, entwickelte unter starkem Aufschäumen Salpetersäuredampf und etwas Untersalpetersäure, und bildete zuletzt die von Blumenau erwähnte nicht krystallisirbare, bis auf den Geruch dem venetianischen Terpentin völlig gleichende Masse.

Doch sind Camphersäure und diese terpentinähnliche Masse nicht die einzigen Producte, die Campher beim Kochen mit Salpetersäure liefert; es treten aufser ihnen *Wasser* und *Kohlensäure* auf. Nach Laurent soll sich zwar keine Kohlensäure dabei bilden; wenn man aber Campher mit Salpetersäure in einer mit tubulirter Vorlage verbundenen Retorte kocht, und die dabei sich entwickelnden Gase aus der Vorlage durch mehrere mit Eisenvitriollösung gefüllte Woulff'-

sche Flaschen hindurch leitet, so entweicht in nicht unbedeutender Menge ein farbloses Gas, das Baryt- und Kalkwasser augenblicklich weifs fällt und entschieden Kohlensäure ist.

Von allen diesen durch kochende Salpetersäure aus Campher erzeugten Producten habe ich ausschliefslich die terpentinähnliche Masse, also die Mutterlauge der Camphersäure untersucht und gefunden, dafs sie im Wesentlichen aus einer dreibasischen Säure besteht, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{14}O_7$ sich ausdrücken läfst, die nicht allein aus Campher, sondern auch aus ätherischen Oelen und Harzen sich darstellen läfst, und die ich in Anbetracht ihrer Bildung „*Camphresinsäure*“ nenne.

Camphresinsäure. — Sie ist in der Mutterlauge der Camphersäure zuweilen neben etwas Campher, immer aber mit freier Salpetersäure, wenig Camphersäure und einer geringen Menge eines zähen gelblichen Oeles gemengt, welches gleichfalls eine Säure ist. Um sie von diesen Beimengungen zu befreien, verdampft man die bei längerem Stehen keine Camphersäure mehr ausscheidende Mutterlauge, bis sie dickflüssig wird, nicht mehr aufschäumt und nur noch wenig Salpetersäuredampf und Untersalpetersäuregas entwickelt. Uebergiefst man den, nach dem Erkalten klaren, blafsgelben, zähen, fadenziehenden Rückstand etwa mit 10 Th. kaltem Wasser, so erhält man eine trübe Mischung, in der sich bald unter einer klaren gelblichen Lösung jene schon erwähnte zähe, gelbliche, ölige Säure abscheidet, deren Beschreibung unten folgt. Wird dann diese filtrirte wässerige Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, verdampft, das Lösen des Rückstandes und das Verdampfen seiner Lösung so oft wiederholt, bis der Rückstand sich in kaltem Wasser vollkommen klar löst, auch die Lösung beim Verdampfen keine Salpetersäuredämpfe mehr entwickelt, so

ist die Camphresinsäure jedenfalls von Campher, der zähen, gelben, öligen, in Wasser unlöslichen Säure und ziemlich auch von Salpetersäure befreit. Aber sie ist noch nicht ganz rein.

Blumenau hat schon angegeben, dafs die heifse wässerige Lösung der terpentinähnlichen Masse langsam erkaltend eine rindenförmige Krystallisation von sehr kleinen, weifsen, halbdurchsichtigen Krystallkörnern absetze, die er nach angestellten Versuchen als eine eigenthümliche Säure ansehen zu müssen glaubte. Diese Angabe ist richtig. Es ist eine solche Säure, freilich nur in geringer Menge, in der Camphresinsäure noch enthalten, wenn sie auch in der angeführten Weise gereinigt worden ist. Zu ihrer Entfernung ist es nothwendig, die verdünnte wässerige Lösung der Camphresinsäure längere Zeit stehen zu lassen; dann scheidet sich diese krystallisirende Säure, deren Beschreibung unten folgt, in kleinen zusammenhängenden Krusten am Boden des Gefäfses aus; und wird dann endlich die davon abgegossene klare Lösung zum dicken Syrup verdampft, so ist die Camphresinsäure rein.

Einfacher ist es jedoch, die durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunsten der Lösung von Campher, Salpetersäure u. s. w. befreite Camphresinsäure dadurch von Blumenau's krystallisirender Säure und gleichzeitig von etwa noch beigemengter Camphersäure zu reinigen, dafs man ihre wässerige Lösung direct, oder nach vorhergehendem Neutralisiren mit Ammoniak, mit Bleizuckerlösung mischt : es scheiden sich zuerst die Bleisalze von Blumenau's Säure und Camphersäure aus; werden sie abfiltrirt und wird dann das Filtrat vollständig mit Bleizuckerlösung ausgefällt, der aus camphresinsaurem Blei bestehende Niederschlag mit Wasser gewaschen, darauf in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssig-

keit im Wasserbade zum dicken Syrup verdunstet, so hat man reine Camphresinsäure gewonnen.

Die Camphresinsäure gleicht im Aeufseren dem venetianischen Terpentin. Sie ist durchsichtig blafsgelb, schwerfliefsend, klebrig anzufühlen, zieht mit einem Glasstabe berührt seidenglänzende Fäden, ist specifisch schwerer als Wasser, geruchlos, schmeckt sauer, zugleich scharf und bitterlich, löst sich leicht in jeder Menge Wasser, Weingeist und Aether; ihre Lösungen reagiren stark sauer. Diese terpentinähnliche Beschaffenheit besitzt und behält die Camphresinsäure unverändert doch nur dann, wenn ihre wässerige Lösung gleich von vornherein dick eingedampft wird. Concentrirt man sie dagegen nur zu einem dünnen Syrup und läfst diesen an der Luft oder neben Schwefelsäure langsam verdunsten, so scheidet sich die Camphresinsäure darin allmälig als feste, weifse, körnige Masse aus; nach sehr langem Stehen neben Schwefelsäure wird sie sogar ganz fest und bildet dann eine weifse krümelige Masse, die aber wegen ihrer zähen Beschaffenheit sich doch nicht zerreiben läfst und klebrig bleibt. Die Analyse der Camphresinsäure ergab ihre Zusammensetzung der Formel $\mathrm{C_{10}H_{14}O_7}$ entsprechend :

I. Terpentinähnliche Säure, aus Bleisalz gewonnen, bei 105° getrocknet : 0,418 Grm. gaben 0,739 $\mathrm{CO_2}$ und 0,237 $\mathrm{H_2O}$.

II. Terpentinähnliche Säure, aus Bleisalz gewonnen, bei 115° getrocknet : 0,334 Grm. gaben 0,603 $\mathrm{CO_2}$ und 0,177 $\mathrm{H_2O}$.

III. Feste Säure, aus Bleisalz gewonnen, neben Schwefelsäure getrocknet : 0,2185 Grm. gaben 0,388 $\mathrm{CO_2}$ und 0,129 $\mathrm{H_2O}$.

IV. Feste Säure, aus der terpentinähnlichen abgeschieden, bei 100° getrocknet : 0,567 Grm. gaben 1,011 $\mathrm{CO_2}$ und 0,318 $\mathrm{H_2O}$.

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
$\mathrm{C_{10}}$	48,78	48,21	49,23	48,31	48,98
$\mathrm{H_{14}}$	5,69	6,29	5,88	6,55	6,23
$\mathrm{O_7}$	45,53	—	—	—	—
	100,00.				

Da nach diesen Zahlen die Camphresinsäure auch eine Nitrocamphersäure sein konnte ($C_{10}H_{15}(NO_2)O_4$ = 48,98 pC. C und 6,12 pC. H), so wurde sie zu verschiedenen Malen nach der volumetrischen Methode auf Stickstoff geprüft, dieser aber nicht darin gefunden. Das nicht eintretende Verpuffen der Säure beim Erhitzen, so wie ihre Abscheidung aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff liefsen es auch schon von vornherein für unwahrscheinlich erachten, dafs sie eine Nitroverbindung sei.

Beim *Erhitzen* der Camphresinsäure unter Luftzutritt wird sie dünnflüssig, entwickelt bei 110 bis 112° weifse Dämpfe und bräunt sich; während ihr C-Gehalt zunimmt (— 49,9 pC.), nimmt ihr H-Gehalt ab (— 5,8 pC.); ein Wasserverlust findet also statt. Bei steigender Temperatur wird sie immer brauner, entzündet sich endlich und verbrennt mit hellleuchtender Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen. Findet das Erhitzen der Säure aber bei Luftabschlufs in einer im Oelbade liegenden Retorte statt, so destillirt zuerst ein sauer reagirendes, gewürzhaft riechendes Wasser über; bei etwa 200° zeigen sich im Halse der Retorte ölige Streifen und ein blafsgelbes Oel destillirt unter Entwickelung von Kohlensäure über, indem schon nach kurzer Zeit sich blätterige Krystalle ausscheiden. Wird schliefslich dann die Temperatur bis etwa 270° gesteigert, so sammelt sich im Retortenhals ein weifses krystallinisches Sublimat an; ziemlich viel poröse Kohle bleibt in der Retorte zurück.

Das *wässerige Destillat*, welches Camphresinsäure bei allmälig bis 100° steigender Temperatur liefert, ist farblos, reagirt und schmeckt sauer; es enthält *Essigsäure* und *Aceton*. Erstere ist darin leicht durch die bekannten Reactionen zu erkennen; letzteres läfst sich daraus abscheiden, wenn das mit kohlensaurem Calcium neutralisirte Destillat wieder destillirt und in dem unter 100° übergehenden Destillations-

product viel Chlorcalcium gelöst wird : das Aceton scheidet sich als ölige Schicht auf der concentrirten Chlorcalciumlösung ab, und hebt man es von dieser ab und destillirt es mit Chlorcalcium entwässert für sich, so wird es rein erhalten, wie sein zwischen 56 bis 60° liegender Siedepunkt und seine der Formel $\text{G}_3\text{H}_6\Theta$ entsprechende Zusammensetzung ergaben :

0,153 Grm. gaben 0,346 $\text{G}\Theta_2$ und 0,149 $\text{H}_2\Theta$.

	berechnet	gefunden
G_3	62,07	61,68
H_6	10,34	10,82
Θ	27,59	—
	100,00.	

Das *ölige Destillat* liefert die Camphresinsäure in um so gröfserer Menge, je langsamer sie erhitzt wird und je sorgfältiger dabei die Temperatur auf etwa 180 bis 220° erhalten wird. Bei schnellem Destilliren oder raschem Steigen der Temperatur sogar über 220° wird wenig davon erhalten, dafür bleibt aber viel Kohle in der Retorte zurück. Ein Erhitzen der Säure im Oelbade, oder über einer kleinen Flamme in der Weise, dafs alle Minuten etwa 1 bis 2 Tropfen überdestilliren, ist geeignet, die Ausbeute dieses Productes möglichst zu erhöhen. Schon während der Destillation dieses Oeles scheiden sich im Halse der Retorte auch einzelne durchsichtige, tafelförmige Krystalle ab, mehr aber bilden sich von denselben in dem blafsgelben öligen Destillate selbst wenn es einige Tage steht. Wird nun die Mutterlauge von diesen Krystallen abgegossen und destillirt, so scheiden sich im Destillat beim Stehen zuweilen noch einige Krystalle ab; dann geht aber meistens bei nochmaligem Destilliren der Mutterlauge bei 200 bis 210° ein keine Krystalle mehr ausscheidendes Oel über. Dieses ist klar, blafsgelb, etwas dickflüssig, riecht lange andauernd gewürzhaft, schmeckt wenig

sauer, mehr brennend gewürzhaft, siedet bei 206 bis 210°, wird bei 0°, auch im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure nicht fest, ist specifisch schwerer als Wasser, reagirt sauer; ist in Weingeist und Aether, aber nicht in Wasser löslich; seine weingeistige Lösung reagirt stark sauer; entwickelt beim Erhitzen an der Luft zum Husten reizende Dämpfe und verbrennt endlich mit leuchtender Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen. Es ist dieses Oel eine dreibasische Säure, die ich in Anbetracht ihrer Bildung *Pyrocamphresinsäure* nenne, deren Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{10}H_{14}O_4$ ausdrücken läfst :

I. 0,222 Grm. gaben 0,496 CO_2 und 0,157 H_2O.
II. 0,2425 „ „ 0,5415 CO_2 „ 0,167 H_2O.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{10}	60,61	60,93	60,89
H_{14}	7,07	7,85	7,65
O_4	32,32	—	—
	100,00.		

Pyrocamphresinsaures Baryum. — Fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten weingeistigen Lösung der Pyrocamphresinsäure auf Zusatz von Chlorbaryumlösung als weifses amorphes Pulver aus.

Pyrocamphresinsaures Blei. — Wie das Baryumsalz mit Bleizuckerlösung zu erhalten. Der weifse amorphe Niederschlag ist neutrales Bleisalz, der Formel $C_{10}H_{11}Pb_3O_4$ entsprechend zusammengesetzt :

0,2235 Grm. gaben 0,2005 SPb_2O_4.

	berechnet	gefunden
$C_{10}H_{11}Pb_3O_4$ = Pb	61,47	61,32.

Die *tafelförmigen Krystalle*, die sich aus der rohen Pyrocamphresinsäure schon bei ihrer Destillation, besonders aber beim Stehen derselben ausscheiden, lösen sich leicht in Weingeist und lassen sich durch Verdunsten ihrer mit Thier-

kohle entfärbten weingeistigen Lösung leicht rein gewinnen. Durchsichtige rhombische Tafeln, die bei 89⁰ schmelzen, bei 66⁰ wieder erstarren, sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser unter rotirender Bewegung und in jeder Menge Weingeist und Aether lösen. Ihre sauer reagirende wässerige und weingeistige Lösung wird durch Chorcalcium und Chlorbaryum auch nicht nach dem Neutralisiren mit Natronhydrat gefällt. Ist gleichfalls eine dreibasische Säure, welche 2 At. $H_2\Theta$ weniger als die Camphresinsäure enthält; ich nenne sie *Metacamphresinsäure*; sie ist der Formel $\text{Є}_{10}H_{10}\Theta_5$ entsprechend zusammengesetzt :

0,175 Grm. gaben 0,365 $\text{Є}\Theta_2$ und 0,0785 $H_2\Theta$.

	berechnet	gefunden
Є_{10}	57,15	56,88
H_{10}	4,76	4,98
Θ_5	38,09	—
	100,00.	

Metacamphresinsaures Blei. — Durch Fällen einer Lösung von Metacamphresinsäure in schwachem Weingeist mit Bleizuckerlösung erhalten. Weifses, amorphes, in Wasser nicht ganz unlösliches Pulver; ist das neutrale Bleisalz, entsprechend der Formel $\text{Є}_{10}H_7Pb_3\Theta_5$:

I. 0,252 Grm. gaben 0,221 $SPb_2\Theta_4$.

II. 0,1535 Grm. gaben 0,135 $SPb_2\Theta_4$.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
$\text{Є}_{10}H_7Pb_3\Theta_5$ = Pb	60,04	59,96	60,12.

Das *weifse krystallinische Sublimat*, welches sich zuletzt beim Erhitzen der Camphresinsäure auf 220 bis 270⁰ im Halse der Retorte ansammelt, löst sich leicht in Weingeist und aus der etwas verdunsteten und wieder erkalteten Lösung scheiden sich spiefsige Krystalle aus, die alle Eigenschaften des Camphersäureanhydrids besitzen. Laurent's Angabe,

dafs die syrupartige Mutterlauge der Camphersäure beim Destilliren neben einer öligen Flüssigkeit auch Camphersäureanhydrid liefere, kann ich demnach bestätigen. In Betreff des letzteren könnte man aber vermuthen, dafs es dennoch von der Camphresinsäure beigemengter Camphersäure gebildet worden sei; allein diese Vermuthung ist grundlos. Es ist Camphersäureanhydrid vielmehr auch ein Zersetzungsproduct der Camphresinsäure, denn es läfst sich nach meinen Versuchen auch aus Terpentinöl Camphresinsäure gewinnen, ohne dafs dabei gleichzeitig Camphersäure auftritt, und, auch solche aus Terpentinöl gewonnene, bestimmt camphersäurefreie Camphresinsäure liefert ebenso wie die aus Campher bereitete neben den schon beschriebenen Producten Camphersäureanhydrid. Die unter I. gegebenen Zahlen sind für Camphersäureanhydrid gefunden, welches von Camphresinsäure aus Campher, die unter II. für solches, welches von Camphresinsäure aus Terpentinöl erhalten war; es berechnet sich daraus die Formel $C_{10}H_{14}O_3$:

I. 0,2605 Grm. gaben 0,630 CO_2 und 0,178 H_2O.
II. 0,085 Grm. gaben 0,205 CO_2 und 0,0565 H_2O.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_{10}	65,93	65,95	65,78
H_{14}	7,69	7,59	7,38
O_3	26,38	—	—
	100,00.		

Die Camphresinsäure zerlegt sich demnach beim Destilliren in Pyro- und Meta-Camphresinsäure, Champhersäureanhydrid, Aceton, Wasser, Essigsäure, Kohlensäure und Kohle. Kohlenoxyd tritt nicht unter den Zersetzungsproducten auf. Folgende Gleichungen veranschaulichen diese Zersetzung :

$$\text{I. } \underbrace{4(C_{10}H_{14}O_7)}_{\text{Camphresin-säure}} = \underbrace{2(C_{10}H_{14}O_4)}_{\text{Pyrocamphre-sinsäure}} + \underbrace{C_3H_6O}_{\text{Aceton}} + 11(H_2O) + 4(CO_2) + 13C.$$

oder :

$$\underbrace{4(C_{10}H_{14}O_7)}_{\text{Camphresin-säure}} = \underbrace{2(C_{10}H_{14}O_4)}_{\text{Pyrocamphre-sinsäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essig-säure.}} + 12(H_2O) + 3(CO_2) + 15C.$$

$$\text{II. } \underbrace{2(C_{10}H_{14}O_7)}_{\text{Camphresin-säure}} = \underbrace{C_{10}H_{14}O_3}_{\text{Camphersäure-anhydrid.}} + 7(H_2O) + 2(CO_2) + 8C.$$

$$\text{III. } \underbrace{C_{10}H_{14}O_7}_{\text{Camphresin-säure}} = \underbrace{C_{10}H_{10}O_5}_{\text{Metacam-phresin-säure.}} + 2(H_2O)$$

Wird Camphresinsäure nach und nach mit 3 Mol. *Phosphorchlorid* in einer Retorte zusammengebracht, so lösen sich letztere unter Erwärmung und stürmischer Entwickelung von Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Beim Abkühlen der Retorte erfolgt die Reaction langsamer, die anfangs braunrothe Flüssigkeit wird gelber und erscheint schliefslich nach dem Eintragen der letzten Portionen des sich immer langsamer auflösenden Phosphorchlorids nur noch blafsgelb gefärbt, syrupdick und durchsichtig. Ausscheidung einer festen Substanz findet nicht statt.

Wird die so erhaltene Flüssigkeit destillirt, so gehen nur Salzsäure und Phosphoroxychlorid über; sie bräunt sich dabei, schäumt auf, wird endlich fest und hinterläfst einen schwarzen kohligen Rückstand. Wird sie dagegen ohne weitere Erwärmung in Wasser gegossen, so wird das darin enthaltene Phosphoroxychlorid zerlegt und in dem sehr sauren Wasser sinkt ein fast farbloses Oel zu Boden. Es ist dasselbe kaum in Wasser löslich, kann schon defshalb keine unveränderte Camphresinsäure sein; es wird aber durch Wasser zersetzt; denn beim Waschen mit Wasser vermindert

es sich merklich und das Waschwasser reagirt fortwährend wegen seines Salzsäuregehalts sauer. Neben Schwefelsäure getrocknet ist dieses Oel fast farblos, durchsichtig, zähe und gleicht im Aeufsern der Camphresinsäure. In einer weingeistigen Lösung läfst sich durch Silberlösung nur sehr wenig Chlor nachweisen; mit Kalk geglüht gaben 0,2655 Grm. = 0,044 AgCl, wonach das Oel 4,14 pC. Cl enthalten würde, eine viel zu geringe Menge, um daraus eine nur wahrscheinliche Formel für das entstandene Chlorproduct berechnen zu können. Ein solches entsteht gewifs, wird aber bei den Versuchen zur Isolirung wieder zersetzt.

Mit *concentrirter Schwefelsäure* übergossen löst sich die Camphresinsäure wegen ihrer zähen Beschaffenheit nur langsam. Wird die farblose Lösung aber erwärmt, so beginnt sie bei 70 bis 80 sich zu bräunen; sie entwickelt auf 100° erwärmt Kohlensäure, aber kein Kohlenoxyd und in noch höherer Temperatur schweflige Säure.

In derselben Weise wird Camphresinsäure durch *Schwefelsäureanhydrid* zersetzt; nur bräunt sie sich und entwickelt lebhaft Kohlensäure, ohne dafs eine Erwärmung nöthig ist.

Wird die durch concentrirte Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid zersetzte, keine Kohlensäure mehr entwickelnde Camphresinsäure mit Wasser vermischt, so scheidet sich auf einer braun gefärbten Lösung wenig braunes, zähes, in Weingeist lösliches Oel aus. Ein solches, beim Einwirken von Schwefelsäureanhydrid auf Camphresinsäure gebildetes und aus wässeriger Lösung abgeschiedenes Oel wurde mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst; die Lösung schied nach dem Verdunsten farblose, feste, säulenförmige Krystalle von Camphersäureanhydrid aus :

0,160 Grm. gaben 0,386 CO_2 und 0,115 H_2O.

	berechnet	gefunden
C_{10}	65,93	65,79
H_{14}	7,69	7,98
O_3	26,38	—
	100,00.	

Aus der wässerigen Lösung der durch Schwefelsäure zersetzten Camphresinsäure läfst sich eine schwefelhaltige Säure gewinnen, wenn sie ziemlich verdünnt mit kohlensaurem Blei neutralisirt, filtrirt, mit Thierkohle entfärbt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und vom ausgeschiedenen Schwefelblei befreit in gelinder Wärme concentrirt wird. Die entstandene Säure ist ein braungelber, zäher, geruchloser, sauer schmeckender, nicht krystallisirbarer, in jeder Menge Wasser löslicher Syrup. Seine concentrirte wässerige Lösung wird direct und auch nach dem Sättigen mit Ammoniak durch Bleizuckerlösung gefällt.

Beim Vermischen von 1 Th. Camphresinsäure mit 3 Th. *concentrirter Jodwasserstoffsäure* wird sogleich Jod ausgeschieden und es erfolgt gleichmäfsige rothbraune Lösung desselben. In zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° etwa 10 Stunden erhitzt, wird das Gemisch noch braunrother; es entwickelt beim Oeffnen der Röhren kein Gas, löst sich vollständig in Wasser. Diese wässerige Lösung liefert beim Destilliren viel Jod, und nach weiterem Verdampfen im Wasserbade hinterbleibt ein dicker, braunrother Syrup, der zuletzt beim Verdunsten Jodwasserstoff entwickelt und, neben Schwefelsäure stehend, feste, braune, an der Luft zerfliefsende Körnchen abscheidet, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Bei 10stündigem Erhitzen der wässerigen Camphresinsäure mit überschüssigem *Brom* in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° verschwindet letzteres gröfstentheils und es wird eine braunrothe Lösung erhalten. Beim Oeffnen der

Röhren entweicht Kohlensäure. Wird ihr wässeriger, vom nicht gelösten Brom getrennter Inhalt im Wasserbade verdunstet, so gewinnt man erst eine farblose Flüssigkeit, die aber bei weiterem Verdunsten sich bräunt, Bromwasserstoff entwickelt, also schon mäfsig concentrirt sich zersetzt. Das in den Glasröhren ungelöst gebliebene Brom ist jedoch nicht reines Brom; übergiefst man es mit schwacher Natronlauge, so bleibt wenig schweres, farbloses, angenehm ätherisch riechendes Oel ungelöst zurück, das in seinen Eigenschaften ganz dem Bromoform gleicht. Kohlensäure, eine bromhaltige Säure und Bromoform sind die Zersetzungsproducte der Camphresinsäure beim Einwirken von Brom.

Leichter und vollständiger als wässerige Camphresinsäure wird eine wässerige Lösung von camphresinsaurem Natrium durch Brom zersetzt. Schon beim Erhitzen derselben mit überschüssigem Brom in einer mit umgekehrt gerichtetem Kühlapparat verbundenen Retorte entweicht Kohlensäure. Wird sie aber mit überschüssigem Brom in Glasröhren eingeschlossen etwa 10 Stunden auf 100° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren unter Aufschäumen ihres braunroth gefärbten Inhalts viel Kohlensäure; das Brom ist fast verschwunden, statt dessen ein wenig Oel abgeschieden, das mit schwacher Natronlauge gewaschen und dadurch von beigemengtem Brom befreit die Eigenschaften des Bromoforms besitzt. Beim Destilliren der erhitzten Mischung entweicht neben überschüssig angewandtem Brom noch etwas Bromoform, und in der Retorte bleibt ein sehr sauer reagirendes Liquidum, wahrscheinlich eine Lösung des Natriumsalzes der gebromten Camphresinsäure, mit deren Untersuchung ich zur Zeit noch beschäftigt bin.

Aus dem camphresinsauren Natrium durch Brom gewonnenes Bromoform zeigte, nachdem es erst mit schwacher Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst

und aus dieser mit Chlorcalcium entwässerten Lösung nach dem Verdunsten des Aethers wieder ausgeschieden war, alle von Löwig für Bromoform angegebenen Eigenschaften. Seine leichte Zersetzbarkeit beim Destilliren, namentlich bei so kleinen Mengen, wie sie mir zu Gebote standen, verursachte, dafs der Bromgehalt des analysirten Bromoforms etwas geringer gefunden wurde, als es die Rechnung verlangt :

0,241 Grm. gaben 0,530 AgBr = 93,7 pC. Br. ($CHBr_3$ = 94,8 pC. Br.)

Durch *Natriumamalgam* wird Camphresinsäure nicht zersetzt. Wird ihre Lösung eine Zeit lang damit digerirt, dann die filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, so erzeugt darin Bleizuckerlösung einen weifsen Niederschlag von camphresinsaurem Blei, aus dem reine Camphresinsäure leicht durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden kann. Das aus wässeriger Lösung der so gewonnenen Camphresinsäure durch Bleizuckerlösung gefällte Bleisalz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,186 Grm. gaben 0,153 SPb_2O_4 = 56,18 pC. Pb.

II. 0,263 Grm. gaben 0,217 SPb_2O_4 = 56,38 pC. Pb.

Camphresinsaures Blei ($C_{10}H_{11}Pb_3O_7$) verlangt 56,11 pC. Pb.

Camphresinsaure Salze. — Von allen dargestellten Salzen war keines krystallisirt zu erhalten ; die Mehrzahl der neutralen Salze ist fest, amorph ; die sauern Salze sind meistens ebenso wie die neutralen und sauern Aether dicke, zähe, terpentinähnliche Oele.

Natriumsalz. — Durch Neutralisiren der wässerigen Camphresinsäure mit kohlensaurem Natrium erhalten. Die durch Weingeist nicht gefällt werdende Lösung läfst nach dem Verdunsten einen dicken, braungelben Syrup zurück, der neben Schwefelsäure stehend allmälig zu einer blafsgelben, brüchigen Masse eintrocknet.

Ammoniumsalz. — Die durch Neutralisiren der wässerigen Camphresinsäure mit Ammoniak erhaltene Lösung dieses Salzes verliert beim Concentriren ihr Ammoniak fast ganz.

Baryumsalz. — Durch Neutralisiren der wässerigen Camphresinsäure mit kohlensaurem Baryum und entweder Verdunsten des Filtrats zur Trockne, oder Mischen desselben mit 2 Vol. absolutem Weingeist, Abfiltriren und Trocknen des dadurch erzeugten weifsen Niederschlages. — Weifses, amorphes Pulver, in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Ist neutrales camphresinsaures Baryum, entsprechend der Formel $C_{10}H_{11}Ba_3O_7$.

I. 0,198 Grm. gaben 0,152 SBa_2O_4.

II. 0,294 Grm. gaben 0,228 SBa_2O_4.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
$C_{10}H_{11}Ba_3O_7$ = Ba	45,81	45,14	45,44

Saure Baryumsalze werden erhalten, wenn die wässerige Camphresinsäure nur zu $^2/_3$ oder zu $^1/_3$ mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die Lösung verdampft wird. In ersterem Falle bildet sich ein festes, weifses, amorphes Salz, in letzterem ein dicker, braungelber, auch nach längerem Stehen neben Schwefelsäure nicht krystallisirender Syrup.

Calciumsalz. — Wie das neutrale Baryumsalz mit kohlensaurem Calcium und durch Fällung seiner wässerigen Lösung mit Weingeist darzustellen. — Weifser, in Wasser löslicher, in Weingeist unlöslicher, amorpher Niederschlag, der neben Schwefelsäure stehend hornartig zusammentrocknet. Ist neutrales camphresinsaures Calcium, entsprechend der Formel $C_{10}H_{11}Ca_3O_7$:

I. 0,3255 Grm. gaben 0,219 SCa_2O_4.

II. 0,218 Grm. gaben 0,150 SCa_2O_4.

III. 0,3105 Grm. gaben 0,2145 SCa_2O_4.

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
$C_{10}H_{11}Ca_3\Theta_7$ = Ca	19,81	19,78	20,24	20,31.

Wird camphresinsaures Calcium in kleinen Portionen in einer Retorte erhitzt, so entweichen brennbare Gase, und Wasser nebst darauf schwimmendem braunrothem, stark gewürzhaft riechendem, neutral reagirendem Oel destilliren über, während ein kohlehaltender Rückstand bleibt. Dieses mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium entwässerte Oel beginnt bei 100° zu sieden; bei steigender Temperatur geht etwa seine Hälfte bis 112°, eine geringe Menge bis 130°, sein Rest zum kleineren Theil bis 160°, zum gröfseren bis 200 bis 250° über. Die wiederholt fractionirt destillirten Oele von verschiedenen Siedepunkten gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

I. *Siedepunkt 100 bis 110°.* — Wasserhelle, sehr angenehm gewürzhaft riechende, auf Wasser schwimmende, dünnflüssige, leicht bewegliche Flüssigkeit :

0,275 Grm. gaben 0,761 $\Theta\Theta_2$ und 0,282 $H_2\Theta$ = 75,47 pC. Θ und 11,39 pC. H.

II. *Siedepunkt 110 bis 112°.* — Das vorhergehende Destillat mit einem Stückchen Natrium behandelt, welches bei gewöhnlicher Temperatur wenig, beim Erwärmen unter lebhafter Gasentwickelung auf das sich bräunende Destillat einwirkte. Das rectificirte Product zeigte die Eigenschaften des vorhergehenden :

0,238 Grm. gaben 0,6635 $\Theta\Theta_2$ und 0,2535 $H_2\Theta$ = 76,03 pC. C und 11,83 pC. H.

III. *Siedepunkt 110 bis 130°.* — Gelblichbraune, angenehm riechende, dünnflüssige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit :

0,2035 Grm. gaben 0,5765 $\Theta\Theta_2$ und 0,211 $H_2\Theta$ = 77,26 pC. C und 11,52 pC. H.

IV. *Siedepunkt 150 bis 160.* — Gleicht dem vorhergehenden :

0,210 Grm. gaben 0,597 CO_2 und 0,200 H_2O = 77,53 pC. C und 10,58 pC. H.

V. *Siedepunkt 208⁰.* — Bräunlichgelbes, dünnflüssiges Oel :

0,2265 Grm. gaben 0,6545 CO_2 und 0,202 H_2O = 78,81 pC. C und 9,91 pC. H.

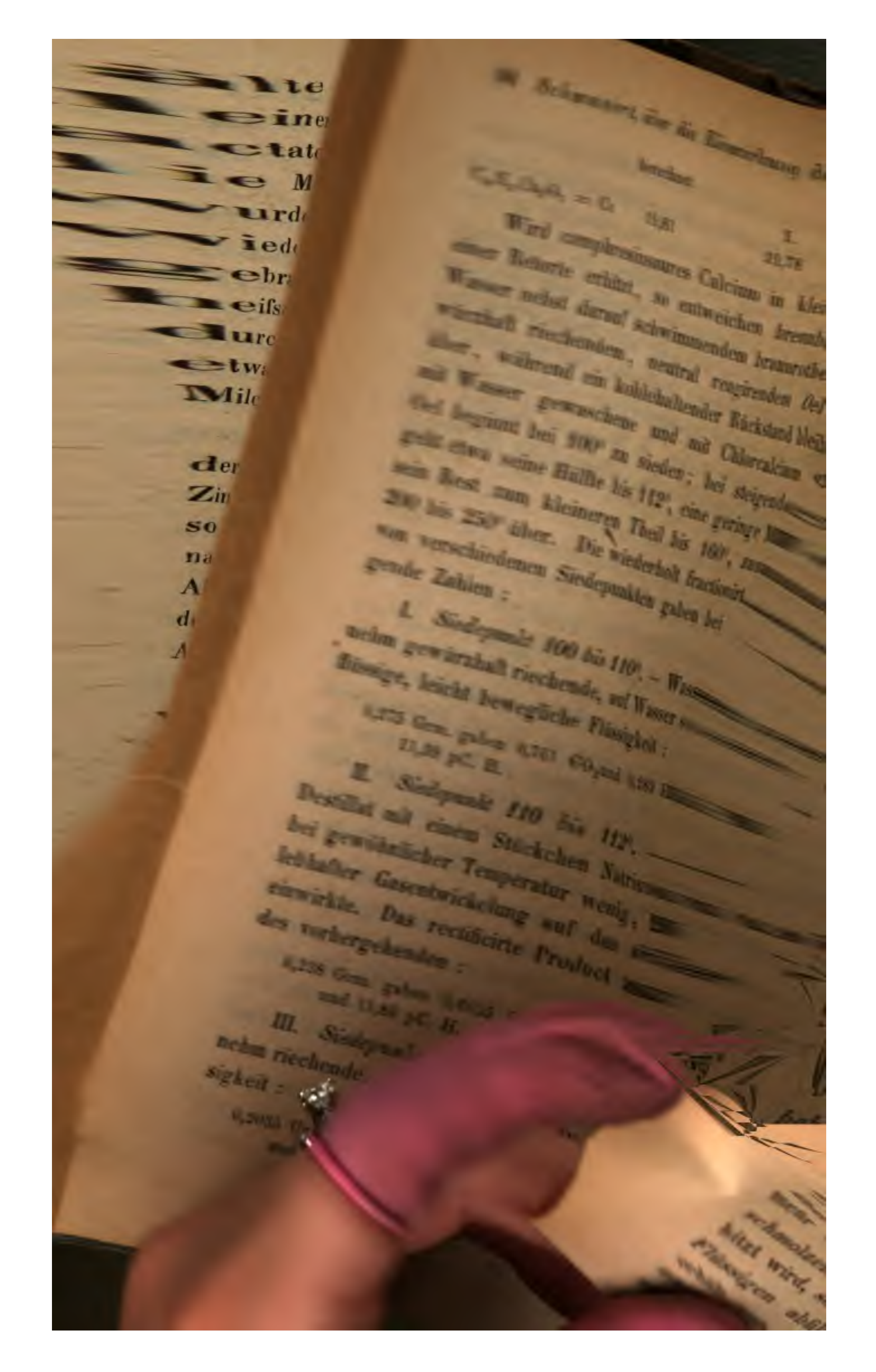
Ein Vergleich dieser Zahlen mit einander ergiebt, dafs bei steigendem Siedepunkt der Destillate ihr C-Gehalt zunimmt, ihr H-Gehalt fast regelmäfsig abnimmt, dafs das Destillationsproduct des camphresinsauren Calciums ein Gemenge mehrerer Substanzen ist. Es läfst sich die Zusammensetzung der beiden ersten Destillate durch die Formel $C_8H_{14}O$, die des letzteren Destillats durch die Formel $C_9H_{14}O$ ausdrücken; die dazwischen liegenden, auch nur in verhältnifsmäfsig geringer Menge auftretenden Destillate lassen sich wohl nur als Gemische dieser beiden Stoffe ansehen :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.		berechnet	gefunden V.
C_8	76,19	75,47	76,03	C_9	78,26	78,81
H_{14}	11,11	11,39	11,83	H_{14}	10,15	9,91
O	12,70	—	—	O	11,59	—
	100,00				100,00.	

Das der Formel $C_8H_{14}O$ entsprechende Destillationsproduct könnte seiner Zusammensetzung nach mit dem Metaceton, oder dem mit diesem isomeren Dumasin in eine homologe Reihe gehören. Da aber letzteres nach Fittig *) bei 120 bis 125⁰, ersteres nach Fremy **) bei 84⁰ siedet, so ist es wahrscheinlicher, dafs das Destillationsproduct des

*) Diese Annalen CX, 21.

**) Diese Annalen XV, 280.


Schwanert, über die Einwirkung d

berechnet

$C_{24}H_{16}Ca_2O_8$ = C 73,81 I. 73,78

Wird camphersaures Calcium in klei-
einer Retorte erhitzt, so entweichen brennb-
Wasser nebst darauf schwimmenden braunrothe-
würzhaft riechendem, neutral reagirenden Oel
über, während ein kohlehaltender Rückstand bleib-
mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium ge-
Oel beginnt bei 100° zu sieden; bei steigende-
geht etwa seine Hälfte bis 112°, eine geringe
sein Rest zum kleineren Theil bis 160°, zu-
200 bis 250° über. Die wiederholt fractionirt-
von verschiedenen Siedepunkten gaben bei
gende Zahlen :

I. *Siedepunkt 100 bis 110°.* — Wa-
nehm gewürzhaft riechende, auf Wasser sc-
flüssige, leicht bewegliche Flüssigkeit :

0,275 Grm. gaben 0,761 CO_2 und 0,89
11,39 pC. H.

II. *Siedepunkt 110 bis 112°.* —
Destillat mit einem Stückchen Natrium
bei gewöhnlicher Temperatur wenig,
lebhafter Gasentwickelung auf das
einwirkte. Das rectificirte Product
des vorhergehenden :

0,238 Grm. gaben 0,6
und 11,46 pC. H.

III. *Siedepunkt*
nehm riechende
sigkeit :

0,2035 Gr

IV. *Siedepunkt 150 bis 160.* — Gleicht dem vorhergehenden :

0,210 Grm. gaben 0,597 CO_2 und 0,200 H_2O = 77,53 pC. C und 10,58 pC. H.

V. *Siedepunkt 208°.* — Bräunlichgelbes, dünnflüssiges Oel :

0,2265 Grm. gaben 0,6545 CO_2 und 0,202 H_2O = 78,8. pC. C und 9,91 pC. H.

Ein Vergleich dieser Zahlen mit einander ergiebt, daſs bei steigendem Siedepunkt der Destillate ihr C Gehalt zunimmt ihr H-Gehalt fast regelmäſsig abnimmt, daſs das Destillationsproduct des camphresinsauren Calciums ein Gemenge ... Substanzen ist. Es läſst sich die Zusammensetzung der ersten Destillate durch die Formel $C_8H_{14}O$, die des ... Destillats durch die Formel $C_9H_{14}O$ ausdrücken. ... zwischen liegenden, auch nur in verhältniſsmäſsig ... Menge auftretenden Destillate lassen sich wohl ... mische dieser beiden Stoffe ansehen :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_8	76,19	75,47	76,03
H_{14}	11,11	11,39	11,83
O	12,70	—	—
	100,00		

Das der Formel $C_8H_{14}O$ er... duct könnte seiner Zus... aceton, oder dem mit ... loge Reihe gehö... bei 120 bis 12... so ist es w...

... n
... ſst
... cht
... nuſs
... lben,
... r von
... sen und
... Schwe-
... von Salz-
... nresinsäure
... Salzsäuregas
... 5 bis 6 Th.
... nach kurzem
... veres, farbloses
... und Biathylcam-
... n ersterem durch
... atronlauge trennen.
... Camphresinsaureather
... Wasser gewaschen in
... em Verdunsten der mit
... ein zurück.
... ist ein farbloses, klares,
... 5 spec. Gew. bei 13°, riecht
... lich, schmeckt bitter, etwas
... r und Weingeist leicht, i...
... ckelt beim Erhitzen

camphresinsauren Calciums seinem Siedepunkt nach dem Metaceton, aber nicht dem Dumasin homolog ist:

Metaceton	$C_6H_{10}O$	= Siedepunkt 84°.
„	$C_7H_{12}O$	?
Das Destillat	$C_8H_{14}O$	= Siedepunkt 110-112°.

Das der Formel $C_9H_{14}O$ entsprechende Destillationsproduct ist *Phoron*, es besitzt alle Eigenschaften desselben.

Magnesiumsalz. — Wie das neutrale Baryumsalz mit Magnesia durch Fällung seiner wässerigen Lösung mit Weingeist darzustellen. Der dadurch anfangs erzeugte weifse amorphe Niederschlag klebt bald harzähnlich zusammen und sammelt sich schliefslich bei vollständigem Klären der Mischung am Boden des Gefäfses als dicker, zäher, blafsgelber, klarer Syrup an; derselbe wird beim Stehen an der Luft nicht fest, trocknet aber im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure stehend zu einer festen, weifsen, glänzenden, brüchigen, an der Luft feucht werdenden Masse ein. Ist neutrales camphresinsaures Magnesium = $C_{10}H_{11}Mg_3O_7$:

0,290 Grm. gaben 0,174 $P_2Mg_4O_7$.

	berechnet	gefunden
$C_{10}H_{11}Mg_3O_7$ = Mg	12,90	12,86.

Bleisalz. — Durch Fällen der wässerigen Camphresinsäure oder des wässerigen camphresinsauren Ammoniums mit Bleizuckerlösung, Waschen und Trocknen des entstandenen Niederschlages. — Weifses, amorphes, in Wasser etwas lösliches Pulver. Ist neutrales camphresinsaures Blei ($C_{10}H_{11}Pb_3O_7$):

I.	0,400 Grm. gaben	0,314 CO_2	und	0,09 H_2O.
II.	0,366 „	„	0,287 CO_2	„	0,084 H_2O.
III.	0,339 „	„	0,277 SPb_2O_4.		
IV.	0,262 „	„	0,215 SPb_2O_4.		

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{10}	21,65	21,41	21,38	—	—
H_{11}	1,98	2,50	2,55	—	—
Pb_3	56,14	—	—	55,87	56,06
O_7	20,23	—	—	—	—
	100,00.				

Basisches Bleisalz. — Wird erhalten, wenn frisch gefälltes neutrales camphresinsaures Blei einige Zeit mit Bleiessig gekocht, oder wässeriges camphresinsaures Ammonium damit direct gefällt und der entstandene Niederschlag schnell gewaschen und getrocknet wird. Mehrstündiges Kochen des so dargestellten basischen Salzes mit Bleiessig veranlafst keine Vergröfserung seines Bleigehalts. — Weifs, amorph, dem neutralen Bleisalz ähnlich, in Wasser unlöslich. Entspricht der Formel $C_{10}H_{11}Pb_3O_7, Pb_2O$:

I. 0,3325 Grm. gaben 0,188 CO_2 und 0,063 H_2O.

II. 0,301 Grm. gaben 0,295 SPb_2O_4.

	berechnet	gefunden I.	II.
C_{10}	15,43	15,42	—
H_{11}	1,42	2,10	—
Pb_5	66,69	—	66,99
O_8	16,46	—	—
	100,00.		

Silbersalz. — Durch Fällen der wässerigen Camphresinsäure mit Silberlösung, Waschen des entstandenen Niederschlags mit schwachem Weingeist und Trocknen desselben bei Luftabschlufs. — Weifses, amorphes, am Licht sich bräunendes Pulver, in Wasser wenig löslich. Ist neutrales camphresinsaures Silber, entsprechend der Formel $C_{10}H_{11}Ag_3O_7$:

I. 0,440 Grm. gaben 0,339 CO_2 und 0,098 H_2O.

II. 0,702 „ „ 0,529 AgCl.

III. 0,668 „ „ 0,496 AgCl.

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
C_{10}	21,16	21,01	—	—
H_{11}	1,94	2,47	—	—
Ag_3	57,14	—	56,69	55,83
O_7	19,76	—	—	—
	100,00.			

Kupfersalz. — Durch Fällen des wässerigen camphresinsauren Natriums mit Kupfervitriollösung, Waschen des entstandenen grünen, gallertartigen Niederschlags mit schwachem Weingeist und Trocknen desselben. — Blaugrünes, amorphes, beim Erwärmen dunkler werdendes, in Wasser wenig lösliches Pulver. Ist neutrales camphresinsaures Kupfer = $C_{10}H_{11}Cu_3O_7$:

I. 0,178 Grm. gaben 0,228 CO_2 und 0,071 H_2O.
II. 0,155 „ „ 0,1975 CO_2 und 0,063 H_2O.
III. 0,083 „ „ 0,029 Cu_2O.

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
C_{10}	35,49	34,93	34,75	—
H_{11}	3,26	4,43	4,51	—
Cu_3	28,12	—	—	27,95
O_7	33,13	—	—	—
	100,00.			

Camphresinsäure-Aethyläther. — Bildet sich unter denselben Umständen, wie sich die zusammengesetzten Aether überhaupt bilden. — Wenn camphresinsaures Silber mit etwas mehr als 3 Mol. Jodäthyl gemengt in Glasröhren eingeschmolzen und das Gemenge etwa 20 Stunden auf 100° erhitzt wird, so scheidet sich Jodsilber aus; wird dieses vom Flüssigen abfiltrirt, dann noch mit Aether gewaschen, so erhält man eine ätherische Lösung von Camphresinsäureäther. Da sie immer noch Jodäthyl beigemengt enthält, so mufs der nach ihrem Verdunsten im Wasserbade bleibende

Rückstand wiederholt mit schwacher Natronlauge, zuletzt mit Wasser gewaschen werden; löst man den Rückstand dann in Aether und verdunstet die mit Chlorcalcium entwässerte Lösung neben Schwefelsäure, so bleibt Camphresinsäureäther zurück. — Derselbe bildet sich ferner, wenn die weingeistige Lösung der Camphresinsäure mit Schwefelsäure gemischt und das Gemenge einige Zeit in einer Retorte so erhitzt wird, dafs der abdestillirende Weingeist immer wieder zurückfliefsen kann. Der sich dabei bildende Camphresinsäureäther läfst sich wegen seiner Zersetzbarkeit in höherer Temperatur nicht durch Destilliren des Gemenges rein gewinnen; man mufs vielmehr nur den Weingeist abdestilliren, den blafsgelben, dickflüssigen Rückstand durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreien, ihn darnach in Aether lösen und diese mit Chlorcalcium zu entwässernde Lösung neben Schwefelsäure verdunsten. — Aber auch beim Einwirken von Salzsäuregas auf die weingeistige Lösung der Camphresinsäure wird ihr Aether gebildet. Die mit trockenem Salzsäuregas gesättigte Lösung von 1 Th. Camphresinsäure in 5 bis 6 Th. absolutem Weingeist wird durch Wasser schon nach kurzem Stehen milchig getrübt und scheidet ein schweres, farbloses Oel ab, welches aus Camphresinsäureäther und Biäthylcamphresinsäure besteht. Letztere läfst sich von ersterem durch Schütteln des Gemenges mit schwacher Natronlauge trennen, denn sie löst sich darin auf, während Camphresinsäureäther ungelöst bleibt. Wird dieser dann mit Wasser gewaschen in Aether gelöst, so bleibt er nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium entwässerten Lösung rein zurück.

Camphresinsäure-Aethyläther ist ein farbloses, klares, etwas dickflüssiges Oel von 1,0775 spec. Gew. bei 13°, riecht angenehm gewürzhaft, anisähnlich, schmeckt bitter, etwas kühlend und kratzend. In Aether und Weingeist leicht, in Wasser schwer löslich. Er entwickelt beim Erhitzen ange-

nehm riechende Dämpfe, entzündet sich schliefslich und verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}(C_2H_5)_3O_7$:

I. 0,242 Grm. gaben 0,513 CO_2 und 0,176 H_2O.
II. 0,3225 „ „ 0,680 CO_2 „ 0,234 H_2O.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_{16}	58,18	57,81	57,50
H_{26}	7,88	8,08	8,06
O_7	33,94	—	—
	100,00.		

Biäthylcamphresinsäure. — Wird durch Salzsäuregas in weingeistiger Lösung von Camphresinsäure neben Camphresinsäureäther gebildet und mit diesem gemeinschaftlich aus der Lösung durch Wasser als Oel abgeschieden. Schwache Natronlauge entzieht dem Gemenge die Biäthylcamphresinsäure; beim Sättigen dieser Lösung mit Salzsäure scheidet sie sich wieder aus, und wenn man dann die milchig trübe Mischung mit Aether schüttelt, so wird sie klar und in dem aufschwimmenden Aether ist die Biäthylcamphresinsäure gelöst. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung wascht man den Rückstand sorgfältig mit Wasser, löst ihn nochmals in Aether und läfst die mit Chlorcalcium entwässerte Lösung neben Schwefelsäure verdunsten. So dargestellte Biäthylcamphresinsäure ist jedoch immer noch mit etwas Camphresinsäureäther gemengt, weil dieser nicht ganz unlöslich in Wasser ist und daher beim Trennen der beiden gleichzeitig entstehenden Producte zum kleinen Theil neben Biäthylcamphresinsäure in Lösung gehend aus dieser Lösung auch wieder mit abgeschieden wird.

Wie es scheint bildet sich auch Biäthylcamphresinsäure neben Aethylcamphresinsäure beim längeren Kochen der weingeistigen Lösung von Camphresinsäure.

Biäthylcamphresinsäure ist ein klares, farbloses, sehr dickflüssiges, zähes Oel von 1,128 spec. Gew. bei 13°, riecht angenehm gewürzhaft, schmeckt wenig sauer, aber bitter und widerlich. In Aether und Weingeist leicht, in Wasser schwer löslich; die Lösungen reagiren stark sauer, werden durch Bleizuckerlösung gefällt. Zusammensetzung nach der Formel $C_{10}H_{12}(C_2H_5)_2O_7$:

I. 0,4035 Grm. gaben 0,831 CO_2 und 0,282 H_2O.
II. 0,436 „ „ 0,897 CO_2 „ 0,303 H_2O.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{14}	55,62	56,17	56,11
H_{22}	7,28	7,76	7,72
O_7	37,10	—	—
	100,00.		

Aethylcamphresinsäure. — Wird eine Lösung von 1 Th. Camphresinsäure in 2 Th. absolutem Weingeist längere Zeit gekocht, so trübt sie sich beim Vermischen mit Wasser und ein Oel scheidet sich ab. Dieses wird der milchigtrüben Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen und bleibt nach dem Verdunsten der auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmenden ätherischen Lösung zurück. Es löst sich vollständig in Sodalösung, enthält also keinen Camphresinsäureäther, und wenn man diese Lösung mit Salzsäure sättigt, das dabei sich abscheidende Oel mit Wasser wascht, in Aether löst, die Lösung mit Chlorcalcium entwässert und neben Schwefelsäure verdunsten läfst, so erhält man ein klares, blafsgelbes, dickes Oel; es ist ein Gemenge von *Aethyl-* und *Biäthylcamphresinsäure* :

0,3555 Grm. gaben 0,703 CO_2 und 0,244 H_2O = 53,93 pC. C und 7,62 pC. H.

(Aethylcamphresinsäure = $C_{10}H_{13}(C_2H_5)O_7$ verlangt 52,55 pC. C und 6,57 pC. H; Biäthylcamphresinsäure = $C_{10}H_{12}(C_2H_5)_2O_7$ verlangt 55,62 pC. C und 7,28 pC. H.)

Eine Trennung dieser beiden Aethersäuren wurde durch Bildung ihrer Bleisalze bei partieller Fällung ihrer durch Ammoniak gesättigten wässerigen Lösung mit Bleizucker versucht.

Das Bleisalz der ersten Fällung enthielt	35,13 pC. Pb.
„ „ „ zweiten „ „	39,03 pC. Pb.
„ „ „ dritten „ „	44,74 pC. Pb.
„ „ „ vierten „ „	44,94 pC. Pb.

Da biäthylcamphresinsaures Blei = $C_{10}H_{11}Pb(C_2H_5)_2O_7$ = 25,62 pC. Pb, äthylcamphresinsaures Blei = $C_{10}H_{11}Pb_2(C_2H_5)O_7$ = 43,26 pC. Pb enthält, so ergeben diese Zahlen, dafs das Gemenge vorzüglich aus Aethylcamphresinsäure besteht und dafs biäthylcamphresinsaures Blei zuerst aus demselben durch Bleizuckerlösung ausgeschieden wird.

Camphresinsäuremethyläther. — Wie Camphresinsäureäthyläther aus mit Salzsäuregas gesättigter Lösung von Camphresinsäure in Holzgeist abzuscheiden. Blafsgelbes, zähes, dickflüssiges, nicht fest werdendes Oel; ist schwerer als Wasser; riecht schwach gewürzhaft, schmeckt gewürzhaft bitter; ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Zusammensetzung nach der Formel $C_{10}H_{11}(CH_3)_3O_7$:

0,5585 Grm. gaben 1,101 CO_2 und 0,3775 H_2O.

	berechnet	gefunden
C_{13}	54,16	53,76
H_{20}	6,94	7,51
O_7	38,90	—
	100,00.	

Die Zusammensetzung der Salze und Aether der Camphresinsäure spricht dafür, dafs sie eine dreibasische Säure ist; sie enthält ein Radical $C_{10}H_{11}O_4$, welches dreiatomig ist und für 3 At. H in 3 Typen H_2O steht :

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Blumenau's krystallisirte Säure. — Sie scheidet sich, wie schon Blumenau angegeben, aus der Mutterlauge der Camphersäure, der wässerigen Lösung roher Camphresinsäure, allmälig in kleinen, weifsen, rindenförmig gruppirten Krystallkörnern ab, ist jedoch nicht mit der festen, weifsen Camphresinsäure zu verwechseln, die sich aus der terpentinähnlichen unter bereits angegebenen Umständen bilden kann. Blumenau's Säure krystallisirt aus verdünnten Lösungen der rohen Camphresinsäure; feste Camphresinsäure scheidet sich in krümeligen Massen nur aus ihren concentrirten Lösungen ab. — Die Säure zeigt die von Blumenau angegebenen Eigenschaften und Reactionen. Sie bildet dünne, weifse Rinden, die aus sehr kleinen, glanzlosen, halbdurchsichtigen Rhomboëdern bestehen. Sie ist in Wasser schwer löslich; ihre sauer reagirende Lösung wird mit Soda neutralisirt durch Kalkwasser, Chlorcalcium, Chlorbaryum, salpetersaures Silber, Quecksilberchlorid nicht verändert, durch Bleizucker, Bleiessig, Eisenchlorid stark, durch Kupfervitriol schwach gefällt. Die Analyse der zu verschiedenen Malen gewonnenen Säure ergab :

I.	0,220 Grm.	gaben	0,461 $ÇO_2$	und	0,148	$H_2Θ$.
II.	0,237 „	„	0,494 $ÇO_2$	„	0,162	$H_2Θ$.
III.	0,1785 „	„	0,3785 $ÇO_2$	„	0,126	$H_2Θ$.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung der Säure :

	I.	II.	III.
Ç	57,15	56,85	57,06
H	7,47	7,59	7,84
Θ	35,38	35,56	35,10
	100,00	100,00	100,00.

Nach diesen Zahlen läfst sich mit Sicherheit keine Formel für die Säure aufstellen. Ç und H sind darin genau im Verhältnifs von 10 : 16, und der Θ-Gehalt ist gröfser als in

der Camphersäure; es stimmen die Zahlen annähernd für die Formel $C_{10}H_{16}O_5$ (55,55 pC. C und 7,4 pC. H); ob aber diese der Säure zukommt, mufs eine Untersuchung ihrer Salze ergeben, die bisher wegen fehlenden Materials nicht ausgeführt werden konnte.

Säure, welche sich aus der Mutterlauge der Camphersäure beim Mischen mit Wasser ausscheidet. — Sie sinkt in der sich milchig trübenden Mischung als gelbes, zähflüssiges Oel zu Boden, löst sich nur wenig in Wasser, gröfstentheils unter Kohlensäureentwickelung in Sodalösung, wird aus letzter Lösung durch Säuren wieder als blafsgelbes, zähes Oel gefällt. Ihre Lösung in Aether läfst sie beim Verdunsten wieder als eine terpentinähnliche Masse zurück; sie wird aber bei längerem Stehen neben Schwefelsäure trübe, es bilden sich darin von einem Mittelpunkt ausgehende Krystalldrusen und bald ist sie ganz krystallinisch erstarrt, ohne jedoch wegen zäher Beschaffenheit zerreiblich zu sein. Die Säure ist weifs, geruchlos, schmeckt schwach sauer, löst sich wenig in Wasser, leicht in jeder Menge Weingeist und Aether; ihre Lösungen reagiren sauer. Die Analyse ergab :

I. 0,348 Grm. gaben 0,668 CO_2 und 0,2215 H_2O.
II. 0,229 „ „ 0,440 CO_2 „ 0,147 H_2O.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung der Säure :

	I.	II.
C	52,35	52,40
H	7,07	7,25
O	40,58	40,35
	100,00	100,00.

Auch für diese Säure läfst sich hieraus keine Formel berechnen. Ziemlich genau sind darin wieder C und H im Verhält-

nifs von 10 : 16, der Θ-Gehalt ist gröfser als der der Camphersäure und der der vorhergehenden Säure, und annähernd stimmt ihre Analyse für die Formel $C_{10}H_{16}\Theta_6$ (51,73 pC. C und 6,89 pC. H). Die geringe Menge der mir zu Gebote stehenden Säure liefs bis jetzt weitere Untersuchungen über ihre Constitution nicht zu.

Um zur Einsicht über die Zersetzung des Camphers durch siedende Salpetersäure zu gelangen, habe ich die Mengen der dabei auftretenden Camphersäure und Camphresinsäure bestimmt, die beiden zuletzt beschriebenen Säuren aber unberücksichtigt gelassen, da sie immer in verhältnifsmäfsig kleiner Menge auftreten. Unter sorgfältiger Vermeidung eines Campherverlustes wurden die beiden Säuren durch mehrtägiges Kochen des Camphers mit Salpetersäure dargestellt, und es ergab sich, dafs 40 Grm. Campher 10 Grm. Camphersäure und 20,2 Grm. Camphresinsäure geliefert hatten.

40	Grm.	Campher enthalten	31,58 Grm.	C.
10	„	Camphersäure enthalen .	6,00 Grm.	C.
20,2	„	Camphresinsäure enthalten	9,85 „	C.
			15,85 Grm.	C.

Es ist also fast genau die Hälfte des Kohlenstoffs vom Campher in Kohlensäure, die andere Hälfte in Camphersäure und Camphresinsäure verwandelt, und die Zersetzung des Camphers würde sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen :

$$\underbrace{4(C_{10}H_{16}\Theta)}_{\text{Campher}} + 128(NH\Theta_3) = \underbrace{C_{10}H_{16}\Theta_4}_{\text{Camphersäure}} + \underbrace{C_{10}H_{14}\Theta_7}_{\text{Camphresinsäure.}} + 20(C\Theta_2) + 81(H_2\Theta) + 128(N\Theta_2).$$

Wenn man die Atomgewichte der nach dieser Formel sich zersetzenden und der als Zersetzungsproducte auftretenden Substanzen mit einander vergleicht, so findet sich, dafs Cam-

pher 1/3 Camphersäure und 5/12 Camphresinsäure liefert. Der Versuch aber hat ergeben, dafs er nur 1/4 Camphersäure, dagegen 1/2 Camphresinsäure geliefert hatte.

Diese Verschiedenheit zwischen Berechnung und Versuchsresultat veranlafste eine Untersuchung über die Bildung der Camphresinsäure aus Camphersäure beim Kochen derselben mit concentrirter Salpetersäure, und da nach deren Resultaten eine solche Bildung stattfindet, so erklärt sich leicht, warum bei der quantitativen Bestimmung der beiden Säuren von Camphersäure weniger, von Camphresinsäure mehr gefunden wurde, als die Zersetzungsgleichung gestattet.

Blumenau glaubt sowohl seine krystallisirende, als seine terpentinähnliche Säure durch Schmelzung des mit Salpetersäure oxydirten Camphers oder der Camphersäure entstanden. Wird aber Camphersäure mit Salpetersäure erst über mäfsigem, dann über verstärktem Feuer verdampft, bis sich schliefslich weifse Dämpfe entwickeln, so hinterbleibt ein dicker, saurer Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und reine Camphersäure ist. Durch einfache Schmelzung der mit Salpetersäure eingedampften Camphersäure wird Camphresinsäure nicht erzeugt.

Anders ist es aber, wenn Camphersäure 18 bis 20 Stunden mit 10 Th. concentrirter Salpetersäure gekocht wird; es krystallisirt zwar aus der zu 1/3 eingedampften Flüssigkeit beim Erkalten auch noch unveränderte Camphersäure aus, aber die noch weiter verdampfte Mutterlauge bildet endlich einen dicken, gelblichen Syrup, der der Camphresinsäure gleicht. Dieser gab in bekannter Weise gereinigt mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, der sich nach folgender Analyse als camphresinsaures Blei erwies :

0,1855 Grm. gaben 0,153 SPb_2O_4.

	berechnet	gefunden
$C_{10}H_{11}Pb_3O_7$ = Pb	56,14	56,35

Camphresinsäure wird also auch aus Camphersäure gebildet; ihre Menge ist zwar gering im Verhältnifs zur angewandten Camphersäure, sie wird etwas gröfser, wenn das Kochen der Camphersäure mit Salpetersäure mehrere Tage hindurch fortgesetzt wird; allein immer bleibt der gröfseste Theil der Camphersäure unverändert, die Umwandlung der Camphersäure in Camphresinsäure erfolgt nur langsam. Dafs die dabei wieder auskrystallisirende Camphersäure unverändert ist, nicht etwa in ein neues krystallisirendes Product verwandelt worden ist, ergiebt nachfolgende Analyse derselben :

0,223 Grm. gaben 0,487 CO_2 und 0,160 H_2O.

	berechnet	gefunden
C_{10}	60,00	59,56
H_{16}	8,00	7,98
O_4	32,00	—
	100,00.	

Demnach wird die Camphresinsäure durch siedende Salpetersäure meist direct aus Campher, in geringer Menge aber auch aus der gleichzeitig entstehenden Camphersäure gebildet; es wird um so mehr von ihr gewonnen, je gröfser die Menge der einwirkenden Salpetersäure ist und je länger die Einwirkung derselben dauert. Bei sehr langem Kochen des Camphers mit sehr grofsen Mengen concentrirter Salpetersäure wird nur wenig Camphersäure, dagegen um so mehr Camphresinsäure erhalten werden.

Die leichte und constante Bildung der Camphresinsäure aus Campher liefs es mir eben so interessant, als leicht ausführbar erscheinen, ihre Gewinnung aus dem Campher isomerer Verbindungen zu versuchen; ferner auch, wenn letztere gelang, zu prüfen, ob nur solche isomere Verbindungen

Camphresinsäure lieferten, ob sie sich nicht auch aus Verbindungen darstellen liefs, die mehr H als Campher enthielten, oder aus solchen, die Є und H, sei es mit oder ohne Θ, in gleichem Verhältnifs wie Campher enthielten. Derartige Verbindungen werden uns in vielen ätherischen Oelen, Harzen und Gummiharzen geboten.

Ueber die Zersetzung ätherischer Oele und Harze durch concentrirte Salpetersäure weifs man verhältnifsmäfsig wenig. Die hierauf bezüglichen Angaben beschränken sich meistens darauf, die heftige Reaction hervorzuheben, die oft schon ohne Erwärmung zwischen den genannten Stoffen eintritt; es wird häufig die Bildung harziger Producte unter Entwickelung von Untersalpetersäure erwähnt, aber selten sind diese harzigen Zersetzungsproducte untersucht, selten ist nachgewiesen worden, wie diese sich bei längerem Einwirken siedender Salpetersäure verhalten, was dabei endlich aus ihnen wird.

Bei anhaltendem Kochen vieler ätherischer Oele und Harze mit concentrirter Salpetersäure bildet sich Camphresinsäure. Die erste Einwirkung der Säure auf die angeführten Substanzen ist meistens schon bei mäfsigem Erwärmen (40 bis 60°) eine äufserst heftige; unter starkem Aufschäumen, stürmischer Entwickelung von Untersalpetersäuregas erhitzt sich das Gemenge öfter so sehr, dafs ein grofser Theil desselben sogleich überdestillirt; es scheiden sich braungelbe harzige weiche Massen in dem Gemenge ab, die jedoch bei längerem Kochen desselben ganz oder theilweise verschwinden.

Zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen über das Verhalten von ätherischen Oelen und Harzen gegen siedende Salpetersäure wurde gewöhnlich eine grofse tubulirte Retorte mit eben so grofser Vorlage angewendet. Das Gemenge von 30 bis 40 Grm. Oel oder Harz und 300 bis 400 Grm. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. darf dieselbe etwa nur zum

$^1/_{20}$ Th. erfüllen, der Stöpsel ihres Tubulus mufs fest gebunden werden, ihre Vorlage darf nicht ganz dicht am Retortenhals schliefsen. Das Gemenge wurde langsam erwärmt, bis sich Untersalpetersäuregas zu entwickeln begann, dann trat sogleich eine mehr oder minder heftige Reaction ein, und wenn sie beendet war, wurde das Ganze jedesmal 20 Stunden unter öfterem Zurückgiefsen der abdestillirten Säure gekocht. Beim Vermischen mit kaltem Wasser schied die sauere Flüssigkeit in der Regel harzige Stoffe ab; sie wurde filtrirt, bis zum Syrup verdunstet, dieser in kaltem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung wieder verdunstet und dieses Lösen des Rückstandes in Wasser und Eindampfen seiner filtrirten Lösung so oft wiederholt, bis er sich klar in Wasser löste und die zum dicken Syrup eingedampfte Lösung keine Säuredämpfe beim Erwärmen mehr entwickelte. In den meisten Fällen war so Camphresinsäure gewonnen. Durch Umwandlung in das Bleisalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff wurde sie rein erhalten.

Folgende Oele, Harze und Gummiharze habe ich in der beschriebenen Weise mit Salpetersäure behandelt.

I. *Mit Campher isomere Oele.*

Campheröl. — $\mathrm{C_{10}H_{16}O}$. — Da es nach Macfarlane *) in Campher sich verwandeln kann, so mufste es voraussichtlich auch Camphresinsäure liefern können. Schon bei gelindem Erwärmen seiner Mischung mit Salpetersäure erfolgte eine heftige Reaction unter Aufschäumen, starker Erhitzung und Entwickelung von Untersalpetersäuregas; die hinreichend lange gekochte Lösung schied nach dem Concentriren erst Camphersäure aus, die davon getrennte Mutterlauge lie-

*) Diese Annalen, XXXI, 72.

ferte in angegebener Weise gereinigt Camphresinsäure, wie die Zusammensetzung des daraus dargestellten Bleisalzes ergiebt :

I. 0,174 Grm. gaben 0,141 SPb_2O_4.
II. 0,1765 „ „ 0,145 SPb_2O_4.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
$C_{10}H_{11}Pb_3O_7$ = Pb	56,14	55,4	56,15.

Wermuthöl. — $C_{10}H_{16}O$. — Seine sehr häufig vorkommende Verfälschung liefs es nöthig erscheinen, das zu verwendende Oel erst zu rectificiren, dann zu analysiren :

0,237 Grm. gaben 0,685 CO_2 und 0,225 H_2O.

	berechnet	gefunden
C_{10}	78,8	78,83
H_{16}	10,5	10,54
O	10,6	—
	100,0.	

Voget's *) Angabe, dafs sich Wermuthöl mit Salpetersäure erst grün, dann dunkelblau und schwarzbraun färbe, ist eben so richtig, als Leblanc's **) Angabe, dafs es durch dieselbe in ein unkrystallisirbares Harz verwandelt werde. Die Reaction erfolgte schon bei gelindem Erwärmen; das dabei sich ausscheidende weiche, zähe, braungelbe, kaum noch nach Wermuthöl riechende Harz löste sich während des Kochens ganz. Die Lösung wurde beim Mischen mit Wasser milchig trübe; es schieden sich darin blafsgelbe, in Weingeist schwer, in Ammoniak mit rothbrauner Farbe leicht lösliche Flocken aus, und nach dem Abfiltriren derselben wurde ein klares, goldgelbes Filtrat erhalten, das beim Verdunsten keine Camphersäure, wohl aber in bekannter Weise

*) Brandes' Archiv XIX, 169.

**) Ann. chim. phys. [3] XVI, 333.

gereinigt schwach dunkelgelb gefärbte Camphresinsäure lieferte. Das aus dieser dargestellte Bleisalz gab folgende Zahlen :

I. 0,179 Grm. gaben 0,146 $SPb_2\Theta_4$.
II. 0,1405 „ „ 0,114 $SPb_2\Theta_4$.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$\mathrm{C}_{10}H_{11}Pb_3\Theta_7$ = Pb	56,14	55,76	55,46.

II. *Wasserstoffreichere Verbindungen als Campher.*

Borneo-Campher, Borneol. — $\mathrm{C}_{10}H_{18}\Theta$. — Seine von Pelouze und Berthelot beobachtete Umwandlung in Campher beim Erhitzen mit Salpetersäure liefs vermuthen, dafs er unter den bekannten Verhältnissen Camphersäure und Camphresinsäure liefern würde. Beide wurden daraus gewonnen. Das Bleisalz der erhaltenen Camphresinsäure gab folgende Zahlen :

I. 0,229 Grm. gaben 0,188 $SPb_2\Theta_4$.
II. 0,170 „ „ 0,138 $SPb_2\Theta_4$.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$\mathrm{C}_{10}H_{11}Pb_3\Theta_7$ = Pb	56,14	56,1	55,4.

Cajeputöl. — $\mathrm{C}_{10}H_{18}\Theta$. — Das verwendete Cajeputöl war rectificirt, siedete bei 173 bis 175^0 und erwies sich bei der Analyse rein :

0,3175 Grm. gaben 0,909 $\mathrm{C}\Theta_2$ und 0,325 $H_2\Theta$.

	berechnet	gefunden
C_{10}	77,92	78,08
H_{18}	11,69	11,37
Θ	10,39	—
	100,00.	

Darnach war dieses Oel mit demjenigen identisch, was Schmidl *) untersuchte und Cajeputenbihydrat nannte, was

*) Journ. für pract. Chem. LXXXII, 90.

der Formel $C_{10}H_{16}, H_2O$ entsprechend zusammengesetzt sein, und durch rauchende Salpetersäure, sowie durch kochende gewöhnliche Salpetersäure gröfstentheils in Oxalsäure umgewandelt werden soll.

Blanchet's *) Angabe zuwider, wonach concentrirte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf rectificirtes Cajeputöl nicht einwirken soll, färbt sich das Oel nach dem Vermischen mit Salpetersäure ohne Temperaturerhöhung allmälig roth, wie schon früher Bonastre **) und neuerdings auch Schmidl beobachteten. Dann erfolgt beim Erwärmen der Mischung auf etwa 60° heftiges Aufschäumen unter Prasseln, stürmischer Entwickelung von Untersalpetersäure und bis zum Sieden steigender Temperaturerhöhung; das Oel verschwindet, statt dessen scheidet sich weiches gelbes Harz aus, das unter gleichen Umständen schon von Hasse ***) erhalten worden ist und nach 18stündigem Kochen der Mischung sich vollständig löst.

Die klare, gelbe, saure Lösung scheidet eingedampft und erkaltet keine Camphersäure ab; sie trübt sich beim Mischen mit Wasser, scheidet wenige harzige Flocken aus und giebt in bekannter Weise behandelt reine Camphresinsäure, wie die Analyse des daraus dargestellten Bleisalzes ergiebt :

I. 0,248 Grm. gaben 0,204 SPb_2O_4.

II. 0,2085 „ „ 0,1725 SPb_2O_4.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
$C_{10}H_{11}Pb_3O_7$ = Pb	56,14	56,23	56,55.

In dieser Camphresinsäure war keine Oxalsäure enthalten. Wenn sie nach Schmidl's Angabe beim Einwirken kochender Salpetersäure auf Cajeputöl zuerst entsteht, so wird sie

*) Diese Annalen VII, 162.

**) Journ. Pharm. XI, 129.

***) Crell's Ann. 1785, I, 422.

doch vollständig beim Concentriren der stets freie Salpetersäure enthaltenden Mischung zerstört.

Pfeffermünzöl; Pfeffermünzcampher. — $C_{10}H_{20}O$. — Schon Walter*) hat gefunden, dafs Pfeffermünzcampher bei gewöhnlicher Temperatur durch Salpetersäure ohne Gasentwickelung roth gefärbt, in erhöhter Temperatur unter Bildung rother Dämpfe und Kohlensäure aber in eine eigenthümliche Säure verwandelt wird, die ein lösliches Kaliumsalz und ein im Sonnenlicht sich veränderndes Silbersalz bildet. Etwas anders soll sich Pfeffermünzöl gegen Salpetersäure verhalten; es ist das leicht zu erklären, da es neben Pfeffermünzcampher einen nicht krystallisirenden, noch nicht untersuchten Stoff enthält. So wird es nach Bley**) durch concentrirte Salpetersäure unter heftigem Zischen und Erhitzen in eine schmierige, pechähnlich riechende Masse verwandelt, aus der Wasser braunes Harz abscheidet, und Zeller***) giebt an, dafs es sich mit Salpetersäure purpurroth bis röthlichbraun färbt und beim Erwärmen der Mischung lebhaft Gas entwickelnd sich verdickt. Bei allen diesen Angaben sind Menge der angewandten Salpetersäure und Dauer ihrer Einwirkung auf Pfeffermünzöl oder Pfeffermünzcampher nicht bemerkt; es bleibt ungewifs, ob die erhaltenen Producte Endproducte der Zersetzung sind. Die von Walter erhaltene eigenthümliche Säure scheint jedoch ein Endproduct der Reaction gewesen zu sein, denn die von ihm angegebenen Eigenschaften ihres Kalium- und Silbersalzes stimmen mit denen der Camphresinsäure ganz überein, und Camphresinsäure bildet sich durch Salpetersäure aus Pfeffermünzöl.

---

*) Diese Annalen XXXII, 296.

**) Brandes' Arch. XXXIX, 51.

***) Stud. über äther. Oele; Landau, 1850.

In Ermangelung von reinem Pfeffermünzcampher wurde $^1/_4$ Pfd. des besten im Handel vorkommenden Pfeffermünzöls in bekannter Weise mit Salpetersäure behandelt. Bald nach dem Mischen des Oels mit der Säure färbte sich ersteres unter schwachem Erwärmen, aber ohne Gasentwickelung purpurroth bis rothbraun; bei gelindem Erwärmen der Mischung destillirte unter starkem Aufschäumen ein grofser Theil derselben über; sie entwickelte reichlich Untersalpetersäuregas, wurde gelb, das aufschwimmende Oel war theils gelöst, theils verdickt zu Boden gesunken, und auch letzteres nach 20stündigem Kochen der Mischung verschwunden. Die klare, goldgelbe, nach Pfeffermünzöl nicht mehr riechende Lösung wurde durch Wasser wenig getrübt, und hinterliefs in bekannter Weise behandelt einen zähen, blafsgelben Syrup, der der Camphresinsäure glich, aber nach 24stündigem Stehen von einigen zarten Krystallen durchzogen war. Letztere hielt ich für Oxalsäure. Zu ihrer Entfernung wurde der Syrup in Wasser gelöst, die mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit salpetersaurem Calcium gemischt und ein weifser, amorpher Niederschlag erhalten, der zwar gegen Essigsäure wie oxalsaures Calcium sich verhielt, nach der Analyse aber doch kein oxalsaures Calcium war. Seine Zusammensetzung läfst sich durch die Formel $C_5H_9Ca_3O_8$ ausdrücken; er ist das Calciumsalz einer dreibasischen Säure, die in sehr geringer Menge gleichzeitig neben Camphresinsäure durch Salpetersäure aus Pfeffermünzöl erzeugt wird, aber eben wegen ihrer geringen Menge nicht rein dargestellt werden konnte :

I. 0,191 Grm. gaben 0,152 SCa_2O_4.

II. 0,278 „ „ 0,2235 SCa_2O_4.

III. 0,278 „ „ 0,161 CCa_2O_3.

IV. 0,241 „ „ 0,203 CO_2 und 0,076 H_2O.

	berechnet	gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_6	23,34	—	—	—	22,97
H_9	3,50	—	—	—	3,50
Ca_3	23,34	23,4	23,5	23,2	—
O_8	49,82	—	—	—	—
	100,00.				

Die von erwähntem Calciumsalz abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Mischen mit Bleizuckerlösung camphresinsaures Blei, aus dem in bekannter Weise eine Camphresinsäure dargestellt wurde, die zwar etwas braun, aber doch nach der Analyse rein war:

0,325 Grm. gaben 0,577 CO_2 und 0,176 H_2O.

	berechnet	gefunden
C_{10}	48,78	48,41
H_{14}	5,69	6,02
O_7	45,53	—
	100,00.	

Baryumsalz.

0,2025 Grm. gaben 0,158 SBa_2O_4.

	berechnet	gefunden
$C_{10}H_{11}Ba_3O_7$ = Ba	45,81	45,8.

Bleisalz.

I. 0,253 Grm. gaben 0,206 SPb_2O_4.

II. 0,180 „ „ 0,147 SPb_2O_4.

III. 0,357 „ „ 0,284 CO_2 und 0,099 H_2O.

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C_{10}	21,65	—	—	21,68
H_{11}	1,98	—	—	3,08
Pb_3	56,14	55,65	55,77	—
O_7	20,23	—	—	—
	100,00.			

Silbersalz.

I. 0,2365 Grm. gaben 0,179 AgCl.

II. 0,194 „ „ 0,146 AgCl.

III. 0,2995 „ „ 0,232 CO_2 und 0,066 H_2O.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
C_{10}	21,16	—	—	21,12
H_{11}	1,94	—	—	2,44
Ag_3	57,14	56,9	56,7	—
O_7	19,76	—	—	—
	100,00.			

III. *Kohlenwasserstoffe, welche C und H im gleichen Verhältnifs wie Campher enthalten.*

Terpentinöl $C_{10}H_{16}$. — Bekanntlich treten beim Einwirken der Salpetersäure auf Terpentinöl die verschiedensten Producte auf. Man weifs lange, dafs die Reaction zwischen concentrirter Säure und Terpentinöl eine sehr heftige, nicht selten eine Entzündung des Gemenges verursachende ist, dafs nach Beendigung dieser ersten Reaction die vollständige Zersetzung des Oeles noch nicht erreicht ist, sondern dafs sie erst bei längerem Sieden des Gemenges erfolgt. Theils sind die Zersetzungsproducte Gase, theils in Wasser lösliche Säuren und unlösliche Harze.

Bromeis *) erhielt beim Kochen von Terpentinöl mit Salpetersäure eine klare Lösung, die auf Zusatz von Wasser ein Harz abschied, und von diesem getrennt nach dem Verdampfen einen scharf sauren, hinterher intensiv bitter schmeckenden, gelblichen Syrup bildete, der keine Oxalsäure enthielt, aber beim Stehen allmälig Krystalle von Terpentinsäure ausschied. Dieselbe Säure erhielt Rabourdin **)

*) Diese Annalen XXXVII, 297.

**) Ebendaselbst LII, 391.

unter gleichen Umständen, und nannte sie Terebilsäure; gleichzeitig erhielt er Oxalsäure. Terebilsäure ist auch von Ekman *) aus der von Harz befreiten sauren Lösung gewonnen, die beim Kochen von Terpentinöl mit Salpetersäure erhalten war. Ausführlich hat Cailliot **) die Zersetzungsproducte des Terpentinöls mit kochender Salpetersäure untersucht; er beobachtete die Bildung von Kohlensäure und Blausäure, erhielt als Rückstand eine harzartige Masse und eine saure Flüssigkeit : erstere enthielt neben in Wasser und Weingeist unlöslicher Terephtalsäure viel in heifsem Wasser und kaltem Weingeist lösliche Terebenzinsäure, und drei Harze, die durch ihre Zusammensetzung und verschiedene Lösungsfähigkeit in Weingeist, Ammoniak und Natron von einander unterschieden waren; letztere lieferte beim Verdunsten Oxalsäure, Terebilsäure, die mit wenig Terephtalsäure und Terebenzinsäure verunreinigt war, und endlich noch die in Wasser leicht lösliche, die Flüssigkeit orange färbende Terechrysinsäure. Später hat Schneider ***) noch beim Kochen des Terpentinöls mit Salpetersäure unter anderen Essigsäure, Metacetonsäure und Buttersäure auftreten sehen, und Deville †) angegeben, dafs Terpentinöl beim Kochen mit sehr verdünnter Salpetersäure neben Essigsäure und Kohlensäure auch Stickgas und Kohlenoxyd liefere, während sich in Wasser unlösliches, nach Ameisensäure riechendes Harz bilde.

Bei den angeführten Untersuchungen sind von Bromeis Menge und Concentration der verwandten Salpetersäure nicht angegeben; Rabourdin kochte Terpentinöl mit $2^1/_2$ Th.

*) Akademisk Afhandl. Stockholm 1861.

**) Ann. chim. phys. [3] XXI, 27.

***) Diese Annalen LXXV, 101.

†) Diese Annalen XXXVII, 192.

concentrirter Säure, bis sich das anfangs gebildete Harz wieder gelöst hatte; Ekman nahm Salpetersäure von 1,25 spec. Gew., Cailliot einen grofsen Ueberschufs von mit gleich viel Wasser vermischter concentrirter Säure, Schneider 5 bis 6 Th. concentrirte Säure. Die beiden letzteren kochten das Gemisch, bis keine rothen Dämpfe mehr entwickelt wurden. Da bisher noch nicht untersucht worden war, welche Zersetzung Terpentinöl bei langem Kochen mit verhältnifsmäfsig grofsen Mengen concentrirter Salpetersäure erleidet, die gröfste Menge derselben nur von Schneider angewendet war, der jedoch nur die flüchtigen Zersetzungsproducte des Oeles untersuchte, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs auch aus Terpentinöl Camphresinsäure entstehen könne, wenn es nur eben so lange wie Campher zur Darstellung dieser Säure mit etwa 12 Th. concentrirter Salpetersäure gekocht werde. Hatten doch schon Bromeis, Rabourdin und Cailliot einen zähen Syrup beim Verdunsten der sauren Lösung erhalten, aus dem sie bestimmte feste Säuren abschieden, den sie aber nicht untersuchten, ob er aufser der von Cailliot daraus gewonnenen teigartigen Terechrysinsäure noch andere Substanzen enthielt, oder ob er nur Mutterlauge ihrer daraus abgeschiedenen Säuren war. Und in der That gelingt die Darstellung der Camphresinsäure aus Terpentinöl leicht.

Wie Campher und die vorhergehenden Oele wurde Terpentinöl 20 Stunden hindurch mit 12 Th. concentrirter Salpetersäure gekocht. Schon ohne Erwärmung färbte sich das auf der Säure schwimmende Oel blafsroth, beim Erwärmen aber auf 60° erfolgte unter prasselndem Aufschäumen und Entwickelung vieler Untersalpetersäure eine solche Erhitzung des Gemisches, dafs es theilweise überdestillirte. Nur bei zeitweiliger Verwendung von höchstens 40 Grm. Oel wurde eine Entzündung des Gemisches bei dieser Reaction vermie-

den. Nach Beendigung derselben hatte sich in der sauren Flüssigkeit ein gelbbraunes, weiches Harz abgeschieden, das aber beim Kochen derselben fast ganz verschwand; eine klare, goldgelb gefärbte Flüssigkeit wurde erhalten, in der wenig feste, aber doch zähe, blafsgelbe, harzige Substanz theils ungelöst war, theils sich daraus auf Zusatz von Wasser in blafsgelben Flocken ausschied.

Diese *blafsgelbe harzähnliche Substanz* ertheilt beim Waschen mit Wasser diesem eine gelbliche Färbung; sie ballt etwas zusammen, löst sich nicht in Wasser, kaum in Weingeist, dagegen leicht mit blutrother Farbe in Ammoniak und wird aus dieser durch Thierkohle entfärbten Lösung durch Säuren als fast weifses, geruch- und geschmackloses, beim Zerreiben sich electrisch zeigendes Pulver abgeschieden. Es war zu vermuthen, dafs diese Substanz Cailliot's Terephtalsäure sei, mit deren physikalischen Eigenschaften die ihrigen übereinstimmten; allein ihre Analyse ergab, dafs sie *Insolinsäure* war, die Hofmann *) beim Kochen von Cuminsäure, oder Cuminol, oder Cymol mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhalten hat, und die er der Formel $C_9H_8O_4$ entsprechend zusammengesetzt fand. Die gewonnene Insolinsäure gab folgende Zahlen :

0,334 Grm gaben 0,731 CO_2 und 0,126 H_2O.

	berechnet	gefunden
C_9	60,00	59,69
H_8	4,44	4,20
O_4	35,56	—
	100,00.	

Hofmann hat bei nach Cailliot's Angaben ausgeführten Versuchen zur Darstellung von Terephtalsäure auch eine kleine Menge einer unlöslichen, noch etwas gefärbten Säure

*) Diese Annalen XCVII, 197.

erhalten, deren Baryum- und Silbersalz den entsprechenden insolinsauren Salzen sehr ähnlich waren, bei der Analyse sich aber doch als terephtalsaure Salze erwiesen. Diese Beobachtung spricht wohl dafür, dafs Insolinsäure und Terephtalsäure identisch sind, wie Warren de la Rue und Müller *) anführen; aber schon Hofmann's ausführliche Untersuchungen über die Insolinsäure und ihre Salze lassen die Annahme einer solchen Identität beider Säuren nicht zu und die von mir erhaltene Insolinsäure weicht in ihrer Zusammensetzung auch so wesentlich von der der Terephtalsäure ab, dafs sie derselben nicht identisch, sondern homolog erachtet werden mufs.

Die von Cailliot aus Terpentinöl gewonnene Terephtalsäure, Terebenzinsäure und Harze scheinen sich demnach nicht zu bilden, oder sich doch weiter zu zersetzen, wenn das Oel, statt mit einer gleich viel Wasser enthaltenden Salpetersäure, mit vieler concentrirter Salpetersäure anhaltend gekocht wird; dann bildet sich von harzigen Producten nur Insolinsäure, die bekanntlich durch kochende Salpetersäure nicht weiter zersetzt wird.

Die *goldgelb gefärbte Flüssigkeit*, welche von der Insolinsäure abfiltrirt war, gab in bekannter Weise verdampft, und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunsten der Lösung gereinigt, endlich einen der Camphresinsäure gleichenden Syrup, der, wahrscheinlich wegen eines Gehaltes an Terechrysinsäure, nur etwas gelber als diese gefärbt war. Er enthielt keine Oxalsäure; wenn sie entstanden war, so war sie bei dem wiederholten Verdampfen der sauren Lösung wieder zersetzt worden. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung dieses Syrups gab aber mit salpetersaurem Calcium gemischt einen geringen weifsen Niederschlag, der nach seinem

*) Diese Annalen CXXI, 88.

Aeufseren und seinem 23,2 pC. betragenden Calciumgehalt sich mit dem identisch erwies, den unter gleichen Umständen Pfeffermünzöl geliefert hatte und dessen Zusammensetzung sich am einfachsten durch die Formel $\Theta_5H_9Ca_3\Theta_8$ ausdrücken liefs.

Wurde die von diesem Calciumsalz abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung gefällt, der damit erst entstehende gelbe Niederschlag abfiltrirt, und der hinterher entstehende blafsgelbe in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so wurde eine Camphresinsäure gewonnen, die gelb gefärbt, aber doch rein war, wie die Analyse ihres Bleisalzes zeigt:

0,134 Grm. gaben 0,1085 $SPb_2\Theta_4$.

	berechnet	gefunden
$\Theta_{10}H_{11}Pb_3\Theta_7$ = Pb	56,14	55,4.

Aus Terpentinöl dargestellte Camphresinsäure lieferte dieselben Zersetzungsproducte beim Destilliren, wie die aus Campher bereitete. Unter denselben findet sich kein Benzol. Schiff *) erhielt Nitrobenzol, als er Terpentinöl mit concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme verdampfte und den dunkelgelben, in der Kälte erhärtenden Rückstand mit Sand gemengt destillirte. Dieses Nitrobenzol kann nur ein Zersetzungsproduct von Terebilsäure, Terephtalsäure und Harzen gewesen sein, die (vielleicht gleichzeitig neben Camphresinsäure) durch kochende Salpetersäure aus dem Terpentinöl gebildet worden waren; denn es ist die Camphresinsäure wesentlich verschieden von jenen Zersetzungsproducten, insofern sie bei trockenem Destilliren nicht wie jene Benzol liefert, also mit Salpetersäure destillirt auch die Bildung von Nitrobenzol nicht veranlassen kann. Und solcher Schlufs findet in Schiff's Versuche Bestätigung, wonach das bei Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl sich zuerst ausschei-

*) Diese Annalen CXIV, 201.

dende Harz nicht frei von Salpetersäure zu erhalten war und für sich destillirt wirklich Nitrobenzol lieferte.

Citronenöl $C_{10}H_{16}$. — Soll nach Blanchet und Sell*) sich gegen Salpetersäure eben so wie Terpentinöl verhalten. Es liefert unter gleichen Umständen wie dieses Camphresinsäure, die in ihrer Reinheit der aus Campher bereiteten nicht nachsteht. Die Reaction zwischen Säure und Oel ist sehr heftig; man erhält beim Kochen des Gemisches eine klare Lösung, die auf Zusatz von Wasser nur wenige in Ammoniak lösliche Harzflocken ausscheidet und in bekannter Weise gereinigt eine blafsgelbe Camphresinsäure giebt. Das daraus dargestellte Bleisalz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,263 Grm. gaben 0,214 SPb_2O_4.

	berechnet	gefunden
$C_{10}H_{11}Pb_3O_7$ = Pb	56,14	55,63.

IV. *Harze, Gummiharze u. dgl.*

Ozokerit. — Derselbe stammte von Obora. Die Einwirkung der Salpetersäure auf den zerkleinerten Ozokerit war nicht sehr heftig, seine Lösung erfolgte erst nach mehrtägigem Kochen mit der Säure; die endlich erhaltene Lösung trübte sich sehr wenig mit Wasser und gab in bekannter Weise behandelt eine gelbe Camphresinsäure, aus deren wässerigen Lösung durch Bleizucker ein schmutzig-weifses Bleisalz gefällt wurde.

Bernstein. — Während schon bei mäfsigem Erwärmen des zerkleinerten Bernsteins mit der Salpetersäure eine heftige Reaction eintrat, erfolgte die Lösung des anfangs gebildeten gelblichen Harzes erst bei mehrtägigem Kochen mit der Säure.

---

*) Diese Annalen VI, 281.

Die saure Lösung schied auf Zusatz von Wasser viele blafsgelbe, in Ammoniak mit brauner Farbe lösliche Flocken ab, und gab in bekannter Weise behandelt eine gelbe Camphresinsäure.

Ammoniakgummi. — Bei nicht sehr heftiger Einwirkung der Säure auf das zerkleinerte Gummiharz löste es sich schon nach kurzem Kochen der Mischung. Die Lösung schied beim Vermischen mit Wasser nur wenige Flocken aus, beim Verdampfen und wieder Lösen des Rückstandes in Wasser noch wenig weiches gelbes Harz, gab schliefslich aber eine goldgelb gefärbte Camphresinsäure.

Galbanum. — Es verhielt sich wie Ammoniakgummi gegen siedende Salpetersäure; nur war die erste Einwirkung der Säure auf das Gummiharz heftiger und die daraus gewonnene Camphresinsäure gab kein weifses, sondern ein schmutzig-weifses Bleisalz.

Caoutchouc. — Löste sich beim Kochen mit Salpetersäure ohne heftige Reaction auf, die Lösung trübte sich mit Wasser, schied etwas Harz ab und gab in bekannter Weise gereinigt gelbe Camphresinsäure.

Die Bleisalze der aus diesen fünf Substanzen dargestellten Camphresinsäure gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

I. Aus Ozokerit. — 0,308 Grm. gaben 0,249 $SPb_2\Theta_4$.
II. „ Bernstein. — 0,211 Grm. gaben 0,170 $SPb_2\Theta_4$.
III. „ Ammoniak. — 0,176 Grm. gaben 0,145 $SPb_2\Theta_4$.
IV. „ Galbanum. — 0,235 Grm. gaben 0,193 $SPb_2\Theta_4$.
V. „ Caoutchouc. — 0,182 Grm. gaben 0,150 $SPb_2\Theta_4$.

	berechnet	gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
$\Theta_{10}H_{11}Pb_3\Theta_7$ = Pb	56,14	55,26	55,08	56,31	56,25	56,31.

Einige andere Gummiharze, namentlich *Elemi*, *Olibanum*, *Mastix*, eben so *Guttapercha* liefern gleichfalls beim Kochen

mit Salpersäure Camphresinsäure. Die erste Einwirkung der Säure ist meistens nicht heftig, die erweichenden Harze lösen sich während des Kochens; die Lösung scheidet auf Wasserzusatz harzige Flocken oder weiche gelbe Harze aus, giebt aber endlich beim Verdunsten einen dicken zähen Syrup, der der Camphresinsäure gleicht, aber nicht reine Bleisalze liefert. Ihr Bleigehalt schwankt zwischen 44 bis 49 pC. und ist überhaupt für camphresinsaures Blei (56,14 pC.) zu gering. Die Verunreinigung der aus diesen Substanzen dargestellten Camphresinsäure wird wahrscheinlich durch Zersetzungsproducte der darin gleichzeitig vorkommenden gummi- oder eiweifsartigen Stoffe bedingt. Vergeblich habe ich mich bisher bemüht, durch partielle Fällung solcher Camphresinsäurelösungen mit Bleizuckerlösung reine Bleisalze und aus diesen reine Camphresinsäure abzuscheiden, aber nach den äufseren Eigenschaften der Producte urtheilend, nehme ich dennoch ihre Bildung aus den angeführten Substanzen an.

Die vorstehenden Untersuchungen gestatten den Schlufs, dafs die Camphresinsäure ein sehr häufig auftretendes Zersetzungsproduct von Campher, ätherischen Oelen und Harzen ist, wenn sie mit concentrirter Salpetersäure lange gekocht werden; dafs sie wohl eben so häufig aus diesen Substanzen gebildet wird, wie die Oxalsäure unter gleichen Umständen aus den s. g. Kohlehydraten und den ihnen verwandten Substanzen. Man darf annehmen, dafs sie aus solchen Stoffen gebildet wird, die entweder nach der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt sind, oder die eine in diesem Verhältnifs zusammengesetzte Verbindung gleichzeitig mit Θ und dann auch wohl noch mit gröfserem Gehalt von H enthalten; und somit

wird sie aus den meisten Campherarten, flüchtigen Oelen, vielen Harzen und Balsamen durch Salpetersäure dargestellt werden können. Dafs ihre Bildung aus diesen Stoffen direct erfolgt, dafs derselben nicht die der Camphersäure vorhergehen mufs, obgleich diese in Camphresinsäure übergehen kann, ist dadurch bewiesen, dafs auch keine Camphersäure liefernde Oele und Harze Camphresinsäure liefern. Aber Bedingungen zu ihrer Bildung scheinen einmal die Verwendung grofser Mengen der einwirkenden concentrirten Salpetersäure, zum andern eine lange dauernde Einwirkung derselben auf die erwähnten Stoffe zu sein; geringe Mengen, oder schwache Salpetersäure geben, so weit darüber für die betreffenden Stoffe Untersuchungen vorliegen, andere Zersetzungsproducte.

Doch ist die Camphresinsäure nicht das einzige Product der Zersetzung von Campher, flüchtigen Oelen und Harzen durch grofse Mengen siedender Salpetersäure; es tritt dabei Kohlensäure mit auf und aus den sauren Lösungen scheidet Wasser theils, wie bei der aus Campher gewonnenen, eine ölige, später krystallisirende Säure, theils, wie bei der aus Oelen und Harzen gewonnenen, flockige harzige Stoffe oder weiche gelbe Harze ab. Ob diese fast immer auftretenden harzigen Zersetzungsproducte unter einander ähnlich sind, oder doch in einem bestimmten Verhältnifs unter sich oder zu den sie liefernden Stoffen stehen, ist nicht untersucht worden.

Greifswald, den 28. Mai 1863.

Ueber eine neue Bildungsweise der Anhydride der einbasischen Säuren;

von *H. Gal* *).

Der Chlorwasserstoffsäureäther läfst bekanntlich bei seiner Einwirkung auf Metalloxyde und Schwefelmetalle gewöhnlichen Aether und Schwefeläthyl entstehen. Die ihm homologen Aetherarten verhalten sich genau in derselben Weise. Diese Reactionen haben mich veranlafst, zu untersuchen, wie sich die Chlorverbindungen der Säureradicale unter ähnlichen Umständen verhalten. Ich will in dieser Mittheilung nur die Einwirkung der Metalloxyde auf Chloracetyl und Chlorbenzoyl besprechen, indem ich mir vorbehalte, später die Einwirkung der Schwefelmetalle auf dieselben Körper zu untersuchen.

Giefst man Chloracetyl auf gelöschten und dann geglühten Kalk, so tritt eine äufserst heftige Einwirkung ein; der Kalk wird selbst glühend, wenn man ihm eine allzu grofse Menge der Flüssigkeit zusetzt. Das Bleioxyd hingegen wird durch das Chloracetyl, selbst bei 100 bis 150°, nur schwach angegriffen. Zwischen diesen beiden Oxyden, bei welchen die Einwirkung entweder allzu stark oder allzu schwach ist, mufste ein anderes Oxyd aufgefunden werden, welches in regelmäfsigerer Weise auf das Chloracetyl einwirke. Der Aetzbaryt entspricht dieser Bedingung vollkommen.

Bringt man 1 Aeq. Chloracetyl und 1 Aeq. wasserfreien Baryt in Glasröhren, die man dann vor der Lampe zuschmilzt, so beginnt die Einwirkung schon in der Kälte und sie vervollständigt sich bei mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade. Bei der nachherigen Destillation des Inhalts der Röhren steigt der Siedepunkt rasch und bleibt bald gegen 137° sta-

*) Compt. rend. LVI, 360.

tionär. Die bei dieser Temperatur übergehende Flüssigkeit zeigt alle die Kennzeichen der wasserfreien Essigsäure. Bei der Analyse ergab sie 46,9 pC. Kohlenstoff und 5,9 pC. Wasserstoff; nach der Formel $C_4H_3O_3$ berechnen sich 47,1 pC. Kohlenstoff und 5,8 pC. Wasserstoff.

Das Bleioxyd wirkt auf das Chlorbenzoyl bei 150° ein; aber wie bei dem Chloracetyl ergiebt auch hier der Aetzbaryt bessere Resultate.

Erhitzt man 1 Aeq. Chlorbenzoyl und 1 Aeq. Baryt auf 140 bis 150°, so ist die Einwirkung nach etwa 20 Stunden vollendet. Die aus den noch heifsen Röhren genommene Flüssigkeit erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse; zugleich läfst sich die Bildung einer grofsen Menge Chlorbaryum nachweisen. Die Krystalle destilliren oberhalb 300°. Sie ergaben alle die Kennzeichen der wasserfreien Benzoësäure, wie auch die Zusammensetzung derselben; gefunden wurden 74,1 pC. Kohlenstoff und 4,4 pC. Wasserstoff, während die Formel $C_{14}H_5O_3$ 74,3 pC. Kohlenstoff und 4,4 pC. Wasserstoff verlangt.

Der Vorgang läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$C_{14}H_5O_2Cl + BaO = C_{14}H_5O_3 + BaCl.$$

Aber es ist nach Gerhardt's Untersuchungen augenscheinlich, dafs man für diese Einwirkung zwei scharf getrennte Phasen annehmen mufs : in der ersten fände Bildung von Chlorbaryum und benzoësaurem Baryt statt, während in der zweiten das Chlorbenzoyl auf das erstgebildete benzoësaure Salz einwirkte, um wasserfreie Benzoësäure entstehen zu lassen.

Um den Erfolg dieser Versuche zu sichern, mufs man die Anwendung eines Ueberschusses von Oxyd vermeiden, da die wasserfreien Säuren sonst Zersetzung erleiden.

Diese Untersuchungen sind in Cahours' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber das specifische Gewicht und das electrische Leitungsvermögen des Thalliums; nach *L. de la Rive* und *A. Matthiefsen* u. *C. Vogt.*

L. de la Rive*) bestimmte das specifische Gewicht des Thalliums, durch Wägen in Steinöl, = 11,853 (gegen Wasser von 11° als Einheit) für geschmolzenes und = 11,808 für zu Draht gezogenes Metall. Das electrische Leitungsvermögen fand er, das des Silbers (bei 0°) = 100 und das des Quecksilbers = 1,63 gesetzt, im Mittel seiner Versuche für das Thallium bei 12° = 8,64, und diesen Werth für eine um t^0 höhere Temperatur um $t . 0{,}0038$ desselben abnehmend.

In naher Uebereinstimmung mit diesem Resultate steht das von Matthiefsen und Vogt**) gefundene, nach deren Bestimmungen die Leitfähigkeit λ des Thalliums für die Temperatur t^0 ist:

$$\lambda = 9{,}163 - 0{,}036894\, t + 0{,}00008104\, t^2.$$

Bildung des Oxamids aus Cyanwasserstoff und Wasserstoffhyperoxyd; nach *Attfield****).

Robbins beobachtete, dafs aus einer gemischten wässerigen Lösung von Cyanwasserstoff und Wasserstoffhyperoxyd sich nach etwa zehntägigem Stehen ein weifser körniger, mikroscopisch-krystallinischer Niederschlag abgeschieden hatte. Attfield erkannte denselben nach seinem Verhalten als Oxamid und erklärt die Bildung desselben durch die Gleichung: $2\,HO_2 + 2\,C_2NH = C_4H_4N_2O_4$. Oxamid bildet sich nach Attfield auch bei dem Erhitzen eines Gemenges von Manganhyperoxyd und Cyankalium mit wenig Schwefelsäure. — Auf Cyanäthyl scheint Wasserstoffhyperoxyd nicht einzuwirken.

*) Compt. rend. LVI, 588.

**) Pogg. Ann. CXVIII, 431.

***) Im Ausz. aus d. Journ. of the Chem. Society [2] I, 94.

Ausgegeben am 29. September 1863.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVIII. Bandes zweites Heft.

Ueber Diglycolimid, Diglycolaminsäure und die Producte der Zersetzung der Diglycolsäure durch trockene Destillation;

von *W. Heintz.*

In einer vorläufigen Notiz *) habe ich das Product der trockenen Destillation des diglycolsauren Ammoniaks kurz beschrieben und nach seiner Eigenschaft, deutlich sauer zu reagiren und mit Barythydrat gesättigt ein lösliches und krystallisirbares Salz zu bilden, für eine Säure erklärt. Ich nannte es eine Aminsäure, weil es stickstoffhaltig ist, und unterschied es von der noch unbekannten Aminsäure der Diglycolsäure, weil es ein Mol. Wasser weniger enthält, als diese. Die weitere Untersuchung der Substanz hat gelehrt, dafs es sich mit derselben anders verhält. Sie hat schliefslich zur Entdeckung der Diglycolaminsäure geführt, welche ich unmittelbar durch Destillation des sauren Ammoniaksalzes der Diglycolsäure zu gewinnen gehofft hatte.

Am Schlufs jener Notiz machte ich auf den möglichen Zusammenhang der von Wurtz beobachteten krystallisirbaren

*) Poggend. Ann. CXVI, 632 *.

Pyrosäure, welche bei der trockenen Destillation der Diglycolsäure entsteht, mit dieser stickstoffhaltigen Substanz aufmerksam. Wurtz hat mir, wie ich an jenem Orte schon erwähnte, die weitere Untersuchung dieser Pyrosäure überlassen, eben um einen solchen Zusammenhang nachzuweisen. Es scheint mir zweckmäfsig, die Resultate dieser Untersuchung voranzuschicken. Es wird sich dann zeigen, dafs ein solcher Zusammenhang wirklich besteht.

Andererseits aber lehrt dieselbe, dafs die Angabe von Wurtz, bei Destillation der Diglycolsäure entstehe eine wahre Pyrosäure, nicht richtig ist. Allerdings habe auch ich dabei dieselben Erscheinungen beobachtet, wie Wurtz. Die vom Hydratwasser befreite Diglycolsäure schmilzt um 148° C., fängt an bei 250 bis 270° freilich nur eine kleine Menge gasiger Zersetzungsproducte zu bilden, die aus Kohlensäure und einem blau brennenden Gase bestehen, während eine etwas bräunlich gefärbte, saure, syrupartige Flüssigkeit übergeht. Wechselt man, wenn die Masse kocht, die Vorlage, so gehen endlich Dämpfe über, die sich zu einer dickflüssigen Flüssigkeit verdichten, welche beim Erkalten vollkommen fest wird. In der Retorte bleibt eine leichte glänzende Kohle zurück.

Jenes festwerdende Destillat hielt Wurtz für eine besondere Pyrosäure. Da ich bei einem Versuch, dic Diglycolsäure darzustellen *), eine kleine Menge derselben in einem Destillat gefunden hatte, so hielt ich es nicht für unmöglich, dafs bei dieser Destillation wenigstens ein Theil der angewendeten Säure ohne Zersetzung verflüchtigt werde.

Um diefs nachzuweisen, benutzte ich das erste nicht fest werdende, syrupdicke Destillat. Es wurde mit Kalkhydrat gesättigt, wobei sich ein die Augen stark reizender Geruch

*) Poggend. Ann. CXV, 462 *.

entwickelte, welcher durch die Bildung einer kleinen Menge Dioxymethylen veranlafst war. Durch Abkühlung der gesättigten Lösung ward das gebildete Kalksalz zur Krystallisation gebracht. Es verhielt sich genau wie diglycolsaurer Kalk und hatte auch dieselbe Zusammensetzung.

0,243 Grm. verloren bei 180° C. 0,093 Grm. Wasser und hinterliefsen 0,0485 Grm. Kalk, entsprechend 38,27 pC. Wasser und 19,96 pC. Kalkerde. Der diglycolsaure Kalk enthält 38,57 pC. Wasser und 20,00 pC. Kalk.

Wenn nun in dem ersten dickflüssigen Destillat Diglycolsäure in Menge enthalten ist, so läfst sich erwarten, dafs auch das fest gewordene Destillat von dieser Säure enthalten werde.

Um dies darzuthun, ward eine Probe desselben in kaltes Wasser gebracht, worin sie sich leicht löste. Die Lösung war vollkommen klar, nur etwas gelblich gefärbt und reagirte stark sauer. Als sie mit Kalkhydrat in der Kochhitze gesättigt wurde, entwickelte sich wieder der intensive Geruch nach Dioxymethylen. Die auf ein kleines Volum gebrachte Flüssigkeit schied deutliche Krystalle von diglycolsaurem Kalk aus, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten :

0,2512 Grm. gaben bei 180 bis 200° C. 0,0951 Grm. Wasser ab und hinterliefsen geglüht 0,0507 Grm. Kalkerde. Diefs entspricht 37,86 pC. Wasser und 20,18 pC. Kalkerde.

Als aber die von diesen Krystallen getrennte Mutterlauge weiter eingedampft wurde, setzte sie neben noch einigen Krystallen von diglycolsaurem Kalk feine mikroscopische nadelförmige Kryställchen ab, die ganz das Ansehen von glycolsaurem Kalk besafsen. Ihre Menge war zu weiterer Untersuchung zu gering.

Nach diesen Vorversuchen kann aus dem Destillat der Diglycolsäure durch Sättigen mit Kalk wieder diglycolsaurer Kalk erzeugt werden. Die Frage, ob diese Säure als solche

schon darin existirt, oder erst durch Einwirkung des Kalks gebildet wird, haben die Versuche wegen der Gegenwart jener zweiten Säure nicht ganz streng zur Entscheidung bringen können. Doch sprechen sie entschieden dafür, dafs ersteres der Fall ist. Es war namentlich möglich, dafs durch Destillation der Diglycolsäure das Anhydrid dieser Säure gebildet wird.

Um wo möglich dieses Anhydrid in fester Form zu erhalten, ohne Gefahr zu laufen, es in das Hydrat zu verwandeln, löste ich das Destillat in wenig absolutem Alkohol auf und versetzte die Lösung mit viel Aether. Es entstand jedoch keine Trübung; selbst nach längerem Stehen des Gemisches setzte sich daraus nichts ab. Die Diglycolsäure verhält sich übrigens durchaus ebenso. Nur wenn man zur Auflösung dieser Säure eine aufserordentlich geringe Menge Alkohol hinzusetzt, scheidet sich nach langer Zeit ein kleiner Theil derselben in Krystallen aus.

Als die alkoholische Lösung des festen Destillates der Diglycolsäure der Verdunstung überlassen wurde, blieb ein Syrup zurück, der, mit wenig Wasser gemischt und sich selbst überlassen, durchsichtige Krystalle absetzte, welche sowohl die Form der Diglycolsäure besafsen, als auch die Eigenschaft derselben, in trockener Luft zu verwittern, und weifs und trübe zu werden, ohne ihre Form einzubüfsen.

Es erübrigt nur noch, die Natur der Säure festzustellen, welche das oben erwähnte, dem glycolsauren Kalk ähnliche Kalksalz erzeugt hatte. Zu dem Ende ward der Rest des nach Krystallisation von möglichst viel Diglycolsäurehydrat noch übrig gebliebenen Destillats mit Barythydrat genau gesättigt und gekocht, wobei der Geruch nach Dioxymethylen auf's Intensivste hervortrat. Die von dem gebildeten diglycolsauren Baryt möglichst vollkommen getrennte Flüssigkeit ward mit schwefelsaurem Kupferoxyd genau zersetzt und das

kochend heifse Filtrat eingedampft. Der grüne Rückstand ward mit kaltem Wasser behandelt und das darin nicht Lösliche damit gewaschen. Durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt bildete dieses Kupfersalz sehr kleine blaue, etwas in's Grüne ziehende Krystalle, welche ganz wie glycolsaures Kupferoxyd erschienen. Dafs sie wirklich daraus bestanden, lehrte die Analyse.

0,2689 Grm. derselben verloren bei 130 bis 140° C. nicht an Gewicht und hinterliefsen 0,0992 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 36,89 pC.

Das glycolsaure Kupferoxyd ist in der That wasserfrei und enthält 37,21 pC. Kupferoxyd.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs bei der trockenen Destillation des Diglycolsäurehydrats eine merkliche Menge Glycolsäure gebildet wird. Diese Beobachtung erklärt die Erscheinungen, welche bei dieser Operation beobachtet werden, vollkommen. Die Säure wird dabei theilweise zersetzt, indem sich aus derselben Glycolsäure und entweder Kohlenoxyd und Wasserstoff, oder Kohlensäure und Methylengas, oder Kohle, Kohlenoxydgas und Wasser bildet nach den Gleichungen :

$$\mathrm{C^4H^6O^5 = C^2H^4O^3,\ 2\,CO + H^2.}$$
$$\mathrm{C^4H^6O^5 = C^2H^4O^3,\ CO^2 + CH^2.}$$
$$\mathrm{C^4H^6O^5 = C^2H^4O^3,\ C,\ CO,\ H^2O.}$$

Dafs bei der Destillation der Glycolsäure Dioxymethylen entsteht, habe ich *) schon früher nachgewiesen. Da sich nun bei der Destillation des Diglycolsäurehydrats auch Glycolsäure bildet, so ist die Entstehung von Dioxymethylen bei dieser Operation leicht verständlich.

Aufserdem ist die Bildung von Kohlensäure, wenig Wasser und von einem blau brennenden Gase beobachtet

*) Poggend. Ann. CXV, 461 *.

worden. Letzteres kann recht wohl ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methylen oder Zersetzungsproducten desselben gewesen sein.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, unwiderleglich zu beweisen, dafs in dem Destillat des Diglycolsäurehydrats das Anhydrid dieser Säure nicht enthalten ist, so scheint es mir dennoch aus den Versuchen abgeleitet werden zu dürfen. Es entsteht bei der trockenen Destillation derselben eine nur sehr kleine Menge einer dicklichen syrupartigen Flüssigkeit und im Uebrigen eine feste Substanz.

Es kann also dabei nur äufserst wenig Wasser gebildet werden. Zerlegte sich aber das Diglycolsäurehydrat in Anhydrid und Wasser, so müfste die Menge des erzeugten Wassers ziemlich bedeutend sein. Eine geringe Menge Wasser aber mufs entstehen, weil sonst die Abscheidung von Kohle bei jener Operation nicht wohl verständlich wäre.

Hiernach glaube ich die Ueberzeugung aussprechen zu dürfen, dafs die Diglycolsäure bei der trockenen Destillation grofsentheils unverändert überdestillirt, während ein anderer kleinerer Theil so zersetzt wird, dafs daraus Glycolsäure, Dioxymethylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohle, Wasserstoff und wahrscheinlich auch Methylen entstehen.

Mit dem Hauptproducte der Destillation der Diglycolsäure steht das bei gleicher Operation aus dem sauren Ammoniaksalz dieser Säure entstehende in der engsten Beziehung. Beide enthalten das Radical $\text{Ɛ}^4H^4\text{Θ}^3$.

Ehe ich jedoch dazu übergehe, hiefür den Beweis zu liefern, will ich auf die Darstellung und die Eigenschaften des letzteren Körpers, den ich jetzt als Diglycolimid bezeichne, etwas näher eingehen.

Wird saures diglycolsaures Ammoniak in einer Retorte vorsichtig erhitzt, so schmilzt es unvollkommen, beginnt zu

kochen und es geht ein schwach ammoniakalisches Wasser über. Nach längerem Erhitzen hört das Blasenwerfen auf, und die Masse fliefst ruhig. Erhitzt man nun stärker, so geht eine farblose Flüssigkeit über, die oft schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist fast reines Diglycolimid. Aber auch in dem ersten wässerigen Destillat ist noch eine gewisse Menge dieses Körpers enthalten, welcher daraus durch freiwillige Verdunstung in Krystallen gewonnen werden kann.

Aber in diesem Rückstande sowohl, als auch in dem erstarrten Destillat ist noch eine geringe Menge sauren diglycolsauren Ammoniaks enthalten. Denn krystallisirt man das Diglycolimid aus Wasser um und bringt dann die letzte Mutterlauge bei niederer Temperatur zur Trockne, so ist der Rückstand nur zum Theil in absolutem Alkohol löslich. Das darin Unlösliche giebt in Salzsäure und Alkohol gelöst mit Platinchlorid einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid und mit Ammoniak und Chlorbaryum einen solchen von diglycolsaurem Baryt.

Das Diglycolimid kann durch Umkrystallisiren aus der heifsen alkoholischen Lösung leicht rein dargestellt werden. Es bildet dann farblose seideglänzende dünne prismatische Krystalle, deren Enden unvollkommen ausgebildet sind, die aber eine Länge von mehreren Zollen haben können. Beim sehr langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure dagegen schiefst es oft in kurzen prismatischen Krystallen an, die mefsbar erscheinen.

Doch kann ich auch jetzt zu dem, was ich über die Form dieser Krystalle in meiner frühern Notiz angegeben habe, nichts hinzufügen.

Das Diglycolimid löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, aber in der Kälte nur schwer auf. Namentlich werden die Krystalle desselben durch ersteres Lösungsmittel

schwer benetzt. Selbst im kochenden Aether ist es nur schwer löslich, wogegen es durch kochendes Wasser und kochenden Alkohol leicht aufgelöst wird. Aus allen drei Lösungsmitteln krystallisirt es in langen Nadeln unverändert heraus. Die alkoholische Lösung kann übersättigt werden. Durch ein Kryställchen der Substanz wird in solcher übersättigten Lösung die Krystallisation sofort eingeleitet. Schon in der Hitze des Wasserbades ist dieser Körper langsam flüchtig. Er setzt sich in Form feiner Nadeln an kälteren Stellen an, schmilzt in gelinder Wärme und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Die Analyse des geschmolzenen Diglycolimids gab folgende Zahlen :

I.	0,2041	Grm.	gaben	0,3115 Kohlensäure	0,0816	Wasser.
II.	0,2104	„	„	0,3203 „	0,0821	„
III.	0,2229	„	„	0,1877 Platin.		
IV.	0,2466	„	„	0,2070 „		

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I. u. III.	II. u. IV.	berechnet	
Kohlenstoff	41,62	41,52	41,74	4 Ɵ.
Wasserstoff	4,44	4,33	4,35	5 H
Stickstoff	11,97	11,93	12,17	1 N
Sauerstoff	41,97	42,22	41,74	3 Ɵ
	100,00	100,00	100,00.	

Die empirische Formel des Diglycolimids ist also $Ɵ^4H^5NƟ^3$.

Aus einer Lösung in heifser Salzsäure scheidet sich dieser Körper beim Erkalten unverändert in den characteristischen Nadeln wieder aus. Ein Ammoniaksalz, namentlich Salmiak, bildet sich nicht. Auch wird Salzsäure von dem Diglycolimid nicht gebunden.

Dafs das Diglycolimid kein Ammoniaksalz ist, obgleich es mit concentrirter kalter Kalilauge versetzt sofort Ammo-

niak entwickelt, ergiebt sich daraus, dafs eine alkoholische Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt keinen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid erzeugt, selbst wenn die Lösung mit Salzsäure versetzt und damit gekocht wird. Daher kommt es denn auch, dafs verdünnte Kalilauge daraus nicht sofort Ammoniak entwickelt. Nach einiger Zeit aber erscheint der Ammoniakgeruch und nach längerer Zeit ist die Zersetzung vollendet. Kocht man aber die Substanz mit verdünntem Kalihydrat, so entwickelt sich sofort reichlich Ammoniak.

In ähnlicher Weise verhält sich Barythydrat. Bei Anwendung dieser Basis bemerkte ich aber, dafs so lange man ein gewisses Quantum bei Zusatz derselben nicht überschreitet, auch nach längerer Zeit und selbst in der Wärme kein Ammoniak entwickelt wird. Setzt man aber einen Ueberschufs an Barythydrat hinzu, so entwickelt sich zwar anfangs keine merkliche Menge Ammoniak, nach längerem Stehen aber und namentlich sofort beim Erwärmen tritt der Ammoniakgeruch auf.

In Folge dieser Beobachtungen versuchte ich ein Barytsalz der Substanz dadurch darzustellen, dafs ich sie mit Barythydrat übersättigte und nun sofort einen schnellen Strom von Kohlensäure hindurchleitete. Die durch gelinde Wärme und durch Filtration von der überschüssigen Kohlensäure und dem kohlensauren Baryt befreite Flüssigkeit trocknete im Wasserbade zu einer gummiartigen Masse ein, deren Lösung bei freiwilliger Verdunstung in deutlichen Krystallen anschofs, welche beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak entwickelten. Diese Barytverbindung hielt ich für das Barytsalz der analysirten Substanz, welche letztere ich für eine Säure erklärte.

Allerdings wird Lackmuspapier durch dieselbe schwach geröthet und namentlich, wenn man die Lösung derselben darauf verdunsten läfst, ist die Röthung unverkennbar. Allein

dessen ungeachtet ist die Substanz keine wahre Säure und in der Barytverbindung findet sich dieselbe nicht mehr im unveränderten Zustande. Diese enthält vielmehr die Diglycolaminsäure. Ist aber das Product der trockenen Destillation des sauren diglycolsauren Ammoniaks keine Säure, so mufs sie, obgleich isomer, doch verschieden sowohl von der Fumar- als von der Maleylaminsäure sein. Diefs ergiebt sich auch durch folgenden Versuch.

Die leichte Zersetzbarkeit des Diglycolimids durch Basen veranlafste mich nämlich, zu untersuchen, welche Säure dabei gebildet wird. Kocht man dasselbe mit überschüssigem Aetzkalk, filtrirt kochend, neutralisirt mit Kohlensäure, kocht nochmals und filtrirt die concentrirte Lösung kochendheifs, so setzt sie beim Erkalten Krystalle von diglycolsaurer Kalkerde ab. Die Analyse derselben lieferte 37,88 pC. Wasser und 19,60 pC. Kalkerde, während der diglycolsaure Kalk 38,57 pC. Wasser und 20,00 pC. Kalkerde enthält.

Durch diesen Versuch ist die Anwesenheit des Radicals der Diglycolsäure in dem Destillationsproduct des sauren diglycolsauren Ammoniaks nachgewiesen.

Wenn aber auch das Diglycolimid nicht als eine wahre Säure betrachtet werden darf, so kann doch ein Metallderivat desselben dargestellt werden. Es liefert nämlich eine Silberverbindung, welche der anderer Imide, z. B. dem Succinimidsilberoxyd, durchaus analog ist.

Wird eine concentrirte Lösung des Diglycolimids in heifsem Wasser mit einer ebenfalls concentrirten wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht kein Niederschlag. Die Mischung verändert sich selbst im Kochen nicht und setzt beim Erkalten Krystalle von Diglycolimid ab. Fügt man aber tropfenweise Ammoniak zu der heifsen Lösung, so bildet sich ein schneeweifser, krystallinischer Niederschlag, der sich auch in der Kochhitze nicht

schwärzt. Das Verhalten der Mischung ist gleich, mag darin das Diglycolimid überschüssig sein, oder das salpetersaure Silberoxyd. Auch wenn man den Niederschlag in überschüssigem Ammoniak löst und die Lösung kocht, geschieht keine Abscheidung des Silbers. Vielmehr sondert sich aus der Lösung, wenn man das Ammoniak durch Kochen verjagt, ein vollkommen weifser, blätterig-krystallinischer Körper aus, der unter dem Mikroscop die in Fig. 1 auf Tafel I abgebildete Form zeigt.

Die auf diese Weise gebildete Silberverbindung enthält das Diglycolimid noch unverändert. Denn wascht man dieselbe aus und leitet man durch Wasser, in welchem sie vertheilt ist, Schwefelwasserstoffgas, so entstehen beim Verdunsten des Filtrats Krystalle von Diglycolimid. Andere Substanzen sind in dieser Flüssigkeit nicht enthalten, namentlich Salpetersäure und Ammoniak enthält dieselbe nicht. Die Silberverbindung besteht also nur aus Diglycolimid und Silberoxyd.

Zur Bestätigung dessen habe ich eine Silberbestimmung ausgeführt. 0,2302 Grm. der Verbindung verloren bei 100° C. nicht an Gewicht und hinterliefsen geglüht 0,1117 Grm. Silber, entsprechend 48,52 pC. Die Rechnung nach der Formel $\Theta^4H^4AgN\Theta^3$ ergiebt 48,65 pC.

Hiernach ist die typische Formel für diesen Körper

$$N \left\{ \begin{matrix} \Theta^4H^4\Theta^3 \\ Ag \end{matrix} \right. .$$

Das Diglycolimid verhält sich also wie das Succinimid, welches in derselben Weise behandelt eine durchaus analoge Silberverbindung liefert. Obgleich beide keine Säuren sind, so können sie doch ein Atom Wasserstoff leicht gegen Metall, namentlich gegen Silber austauschen. Das Diglycolimid liefert einen neuen Beleg für die Thatsache, dafs in den dem Ammoniaktypus angehörenden Verbindungen, in welchen

zwei Atome Wasserstoff durch ein zweiatomiges Säureradical vertreten sind, das dritte Atom Wasserstoff in dem Grade positiv wird, dafs es leicht durch Metall ersetzt werden kann.

Ich wendete mich nun zur Untersuchung des oben erwähnten leichtlöslichen Barytsalzes. Seine Reindarstellung gelang erst nach vielen vergeblichen Versuchen. Die schliefslich dazu benutzte Methode ist folgende :

Das Diglycolimid wird im gepulverten Zustande mit Wasser übergossen und in diese Mischung die noch warme concentrirte Lösung der äquivalenten Menge Barythydrat hineinfiltrirt. Nach dem Umrühren reagirt die Flüssigkeit stark alkalisch, aber diese Reaction nimmt allmälig ab. Die erhaltene Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt, durch gelinde Wärme von dem Ueberschufs an Kohlensäure und durch Filtration von dem entstandenen Niederschlage, der aus kohlensaurem und etwas diglycolsaurem Baryt besteht, befreit. Verdunstet man das Filtrat bei sehr gelinder Wärme im Wasserbade, so trocknet es zuerst zu einer syrupartigen Flüssigkeit, schliefslich zu einer gummiartigen Masse ein, welche sich in Wasser wieder leicht löst und dabei keinen unlöslichen Rückstand läfst.

Um daraus noch einen Rest von Diglycolimid zu entfernen, reibt man diesen Rückstand äufserst fein und kocht ihn mit Alkohol aus. Die Lösung enthält keinen Baryt, liefert aber beim Verdunsten doch zwei verschiedene Arten von Krystallen. Zuerst schiefst nämlich Diglycolimid an, und zuletzt bleibt eine Mutterlauge, welche syrupartig erscheint und nur langsam, aber dann zu grofsen Krystallen eintrocknet. Dieser Körper giebt in seiner alkoholischen Lösung mit Platinchlorid sofort einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Er ist ein Ammoniaksalz. Essigsäure scheidet daraus selbst in concentrirtestem Zustande keine krystallisirbare Substanz ab. Setzt man aber zu der sehr concentrirten

Lösung dieses Ammoniaksalzes Salzsäure, so krystallisirt zwar Salmiak, aber aufserdem ein anderer, saurer Körper heraus, der durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von dem Salmiak befreit werden kann. Da dieser Körper aber selbst im Wasser zwar schwerer als Salmiak, aber doch nicht eigentlich schwer löslich ist, so darf das Waschen nicht zu lange fortgesetzt werden. Diese Säure ist identisch mit derjenigen, welche in dem Barytsalz enthalten ist, bei dessen Auskochen mit Alkohol dieses Ammoniaksalz abgeschieden worden war. Sie ist eben die *Diglycolaminsäure.*

Die Bildung dieses Ammoniaksalzes der Diglycolaminsäure neben dem diglycolaminsauren Baryt erklärt sich leicht auf folgende Weise. Da, wo im Moment des Eingiefsens von Barythydratlösung in die Mischung von Diglycolimid und Wasser ersteres überschüssig ist, bildet sich diglycolsaurer Baryt und Ammoniak nach der Gleichung :

$$N\left\{\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^3\\ H\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}Ba\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^3\\ Ba,\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta^2 + NH^3.$$

Dieses Ammoniak verbindet sich mit der eingeleiteten Kohlensäure und das kohlensaure Ammoniak zersetzt den gleichzeitig gebildeten diglycolaminsauren Baryt in kohlensauren Baryt und diglycolaminsaures Ammoniak.

Um nun endlich das Barytsalz der Diglycolaminsäure selbst rein zu gewinnen, löst man es in möglichst wenig heifsem Wasser und giefst auf die Oberfläche dieser Lösung Alkohol. Nach 24 Stunden ist ein gewisses Quantum des Salzes auskrystallisirt, oft hat aber zugleich die Flüssigkeit eine gallertartige Beschaffenheit angenommen. Man trennt die Krystalle von der Flüssigkeit, wascht sie einige Male mit Wasser ab, und sucht nun in derselben Weise aus der Mutterlauge, nachdem man sie bei gelinder Wärme verdunstet hat, mehr derselben zu erhalten. Die ganze Menge dieser

Krystalle wird dann noch ein- oder zweimal ganz eben so umkrystallisirt.

Der diglycolaminsaure Baryt ist ein weifses Salz, das ich anfangs, obgleich der Versuch nur mit einer kleinen Menge angestellt wurde, in ziemlich grofsen Krystallen erhielt, die aber doch nicht mefsbar waren. Die Hoffnung aber, später bei Darstellung gröfserer Mengen desselben auch ausgebildetere Krystalle zu erhalten, ist nicht in Erfüllung gegangen. Kleine mikroscopische Krystalle, die ich einmal bei Verdunstung der Lösung über Schwefelsäure erhielt, zeigten die in Fig. 2 auf Tafel I abgebildete Form. Wahrscheinlich sind sie schiefe rhombische Prismen.

In Wasser lösen sie sich nicht schnell auf, bedürfen aber nicht einer grofsen Menge dieses Lösungsmittels zur Auflösung. Die Lösung ist neutral. In Alkohol und Aether sind sie ganz unlöslich.

Für sich erhitzt verändert sich dieses Salz bei 100° C. und selbst bei 130° C. nicht. Bei 140 bis 145° C. sintert es zusammen und färbt sich bräunlich. Dann schmilzt es unter Blasenwerfen, kocht lebhaft unter Bräunung, schwillt dann aufserordentlich stark auf, indem sich ammoniakalische und brenzliche Producte entwickeln, verkohlt endlich und hinterläfst zuletzt weifse kohlensaure Baryterde.

Kocht man eine wässerige Lösung von diglycolaminsaurem Baryt anhaltend, so scheidet sich ein weifses Pulver aus, welches sich als diglycolsaurer Baryt erweist. Gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak. Schneller geschieht dieser Procefs, wenn man noch Barythydrat oder eine andere Basis hinzufügt.

Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich, nachdem ich es hinreichend gereinigt und bei 120 bis 130° getrocknet hatte, wobei es nur ganz unbedeutend an Gewicht verliert, folgende Zahlen :

I. 0,1312 Grm. hinterliefsen 0,0621 Grm. kohlensauren Baryt.
II. 0,2136 „ „ 0,1012 „ „ „
III. 0,2061 „ „ 0,0975 „ „ „
IV. 0,2042 „ „ 0,0959 „ „ „
V. 0,2019 „ „ 0,0949 „ „ „
VI. 0,2668 Grm. gaben 0,1912 Grm. Kohlensäure und 0,0822 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0005 Grm. Kohle und 0,1265 Grm. kohlensaurer Baryt.
VII. 0,2657 Grm. lieferten 0,1940 Grm. Kohlensäure und 0,0851 Grm. Wasser. Im Rohr blieben neben kohlensaurem Baryt, dessen Wägung mifsglückte, 0,0002 Grm. Kohle.
VIII. 0,2153 Grm. gaben 0,0990 Grm. Platin.
IX. 0,2008 „ „ 0,0941 „ „

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kohlenstoff	—	—	—	—	—	22,62	22,85	—	—
Wasserstoff	—	—	—	—	—	3,42	3,56	—	—
Baryum	32,91	32,95	32,91	32,66	32,69	32,98	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	6,54	6,66
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—

	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff	22,74	22,91	8 C
Wasserstoff	3,49	3,34	14 H
Baryum	32,85	32,70	2 Ba
Stickstoff	6,60	6,68	2 N
Sauerstoff	34,32	34,37	9 O
	100,00	100,00.	

Die Stickstoffbestimmung liefs sich nicht nach der Methode von **Will** und **Varrentrapp** ausführen, weil sich beim Zusammenreiben der Substanz mit Natronkalk sofort Ammoniak entwickelte. Sie geschah durch Einkochen mit Barythydratlösung im Paraffinbade bis zur Trockne, Auffangen der Dämpfe in Salzsäure und Abdampfen der Lösung mit Platinchlorid. Im Rückstande von der Destillation fand sich diglycolsaurer Baryt in kleinen Krystallen, der durch Waschen mit Essigsäure und Wasser leicht rein erhalten wurde.

Absichtlich habe ich so viele Barytbestimmungen mit diesem Salze und zwar stets mit einer neu dargestellten Probe ausgeführt, weil dasselbe eine ungewöhnliche Zusammensetzung hat. Die Analysen lassen aber keinen Zweifel, dafs es gemäfs der empirischen Formel $Є^8H^{14}Ba^2N^2Θ^9$ zusammengesetzt ist. Man sollte defshalb meinen, dafs man es mit einer zweibasischen Säure von der Formel $Є^8H^{16}N^2Θ^9$ zu thun habe. Allein die später folgende Analyse der freien Säure lehrt, dafs diese Barytverbindung noch Wasser enthält, welches aber bei einer Temperatur, wobei Zersetzung der Säure selbst noch nicht eintritt, nicht ausgetrieben werden kann. Die Formel derselben ist also :

$$2\left[\left.\begin{matrix}N(Є^4H^4Θ^3, & H^2)\\ & Ba\end{matrix}\right\}Θ\right] + H^2Θ.$$

Die Umsetzung dieser Substanz bei anhaltendem Kochen mit Wasser kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$\left(2\left[\left.\begin{matrix}N(Є^4H^4Θ^3, & H^2)\\ & Ba\end{matrix}\right\}Θ\right] + H^2Θ\right) + H^2Θ$$
$$= \left.\begin{matrix}Є^4H^4Θ^3\\ Ba, \; Ba\end{matrix}\right\}Θ^2 + \left.\begin{matrix}Є^4H^4Θ^3\\ NH^4, \; H\end{matrix}\right\}Θ^2 + NH^3.$$

Versetzt man die concentrirte Lösung des diglycolaminsauren Baryts mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht kein Niederschlag. Fügt man dann Ammoniak hinzu, so fällt ein weifses Pulver nieder, das sich durch Kochen, selbst wenn es in überschüssigem Ammoniak gelöst ist, nicht schwärzt, und das aus sehr kleinen, feinen, concentrisch gruppirten, mikroscopischen Nadeln besteht. Mangel an Material verhinderte bis jetzt die nähere Untersuchung dieses Silbersalzes.

Aus dem Barytsalz die Diglycolaminsäure darzustellen, gelingt sehr leicht. Man braucht nur die Lösung einer gewogenen Menge desselben mit etwas weniger Schwefelsäure zu versetzen, als zur vollständigen Abscheidung des Baryts



erforderlich ist. Die Flüssigkeit kann man aber vom Niederschlage durch Filtration nicht trennen. Fast die ganze Menge des letzteren geht durch das Filtrum mit hindurch. Man dampft daher unmittelbar die Mischung unter der Glocke der Luftpumpe bis zur Trockne ab und zieht den Rückstand mit heifsem, absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung läfst sich nun leicht durch Filtration von dem schwefelsauren Baryt trennen. Sie wird wieder unter der Luftpumpe verdunstet. Es bleibt ein krystallinischer Rückstand, der in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich ist, wohl aber in warmem, und der beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung in deutlichen, mefsbaren Krystallen anschiefst. Bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung kann dieser Körper in schönen grofsen Krystallen erhalten werden.

Die Diglycolaminsäure bildet geruch- und farblose, wasserklare, sauer reagirende und angenehm saüer schmeckende, prismatische, luftbeständige Krystalle von eigenthümlicher Form. Fig. 3 auf Tafel I giebt ein Bild derselben. Sie sind rhombische Prismen mit Winkeln von im Mittel 84°15'. Die stumpfen Seitenkanten sind stets beide stark abgestumpft, von den scharfen Seitenkanten habe ich nur die vordere stark abgestumpft beobachtet. Die beiden Enden der Krystalle werden durch nur je zwei schief auf diejenigen Säulenflächen aufgesetzte Octaëderflächen begrenzt, welche sich meist unter dem mit einer Abstumpfungsfläche versehenen Winkel von 84°15' scheiden.

Die gemessenen Winkel sind folgende :

s : s'	=	84°15'
p : p'	=	155°35'
p (= p') : m	=	102°20'
s (= s') : m	=	138°.

Die Diglycolaminsäure ist in Wasser und Alkohol, aber in beiden nicht ganz leicht löslich. Aether nimmt selbst im

Kochen nur äufserst wenig davon auf. Heifses Wasser löst sie leicht.

Erhitzt man die Krystalle auf 100 bis 110°, so verändern sie sich gar nicht. Sie sind wasserfrei. Bei 125 bis 130° C. fangen sie an zu schmelzen und bei 135° C. sind sie vollkommen zu einer farblosen Flüssigkeit zerflossen. Läfst man diese erkalten, so erstarrt sie nicht sofort, sondern wird erst extractartig, fadenziehend, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Allmälig wird die Masse dann trübe und undurchsichtig und fest, ohne krystallinisches Ansehen anzunehmen. Erhitzt man die Säure stärker, so fängt sie an zu kochen, ohne sich wesentlich zu färben. Dann bräunt sie sich und zuletzt bleibt eine geringe Menge Kohle zurück, die leicht verbrennt. Das Product der trockenen Destillation dieser Säure ist wahrscheinlich Diglycolimid. Wegen Mangel an Material habe ich den Versuch nicht ausgeführt.

Kocht man diese Substanz mit Kalkmilch, so entwickelt sich Ammoniak und im Rückstande nach Verdunstung aller Feuchtigkeit ist diglycolsaure Kalkerde enthalten, die daraus durch Auskochen mit Wasser leicht in den bekannten Krystallen gewonnen werden kann. Löst man diese Substanz in Alkohol und setzt zu der Lösung Platinchlorid, so entsteht kein Niederschlag. Ammoniak ist also darin nicht fertig gebildet enthalten.

Die Analyse der Diglycolaminsäure hat zu folgenden Zahlen geführt :

I. 0,2293 Grm. derselben gaben 0,3034 Grm. Kohlensäure und 0,1110 Grm. Wasser.

II. 0,2468 Grm. lieferten 0,1910 Grm. Platin. Die Stickstoffbestimmung wurde genau in der Weise ausgeführt, wie die des Barytsalzes.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung der Diglycolaminsäure :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	36,09	36,09	$4\ C$
Wasserstoff	5,38	5,26	$7\ H$
Stickstoff	10,99	10,53	$1\ N$
Sauerstoff	47,59	48,12	$4\ \Theta$
	100,00	100,00.	

Hiernach ist ihre Formel $C^4H^7N\Theta^4$ und als der Aminsäure der Diglycolsäure mufs ihr die typische Formel $\left.\begin{matrix}N(C^4H^4\Theta^3, H, H)\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, oder gemäfs der Betrachtung, welche sich in diesen Annalen CXXII, 257* findet und wonach die Aminsäuren dem Ammoniaktypus zugerechnet werden können, die Formel $N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^4H^4\Theta^3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right.$, oder endlich, da in der Diglycolsäure, die ja sowohl aus Monochloressigsäure, welche als Chloroxäthylenylsäure angesehen werden kann, entsteht, als bei ihrer trockenen Destillation zum Theil in Glycolsäure übergeht, entschieden zwei Atome Oxäthylenyl angenommen werden müssen, die Formel

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.\\ H\\ H\end{matrix}\right.$$

In dieser Säure und in der Diglycolamidsäure lernen wir also wieder ein Beispiel von absoluter Isomerie organischer Körper kennen. In beiden Säuren ist nicht nur dieselbe Anzahl von Atomen derselben Elemente, sondern auch dieselbe Anzahl derselben Radicalen enthalten. Sie unterscheiden sich nur durch die verschiedene Lagerung der Atome und namentlich der Radicale. Sie sind allein verschieden durch ihre *chemische Structur*, ein Begriff, der bekanntlich zuerst von Butlerow *) in die Wissenschaft eingeführt worden ist.

) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1861, S. 1.

Grade solche Körper, wie die Diglycolaminsäure und Diglycolamidsäure, sind für die Lehre von der chemischen Structur von der gröfsten Wichtigkeit, weil nur durch die Annahme des Einflusses derselben auf die Eigenschaften der chemischen Stoffe die Verschiedenheit solcher Substanzen erklärlich wird.

Will man die Formeln der Diglycolaminsäure und Diglycolamidsäure in die Form bringen, in der sie die chemische Structur möglichst vollkommen ausdrücken, so sind sie die folgenden :

$$\text{Diglycolaminsäure} = \overset{'''}{N}\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\overset{''''\,''}{C\Theta}\\ \overset{''''}{C}H^2\end{array}\right\}\Theta\\ \overset{''''}{C}H^2\end{array}\right\}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''''\,''}{C\Theta}\\ H\end{array}\right\}\overset{''}{\Theta}\\ H\\ H\end{array}\right. \qquad \text{Diglycolamidsäure} = N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\overset{''''}{C}H^2\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''''\,''}{C\Theta}\\ H\end{array}\right\}\overset{''}{\Theta}\end{array}\right\}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''''}{C}H^2\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''''\,''}{C\Theta}\\ H\end{array}\right\}\overset{''}{\Theta}\end{array}\right\}\\ H\end{array}\right.$$

In der Diglycolaminsäure ist in den Ammoniaktypus an Stelle eines Atoms Wasserstoff ein einatomiges typisches Radical eingetreten, welches aus zwei Atomen des Radicals $\overset{''}{\overline{\overset{''''\,''}{C\Theta}}}$, zwei Atomen des Radicals $\overset{''}{\overline{\overset{''''\,''}{C}H^2}}$ und zwei Atomen Sauerstoff besteht. Ein Atom $\overset{''}{\overline{\overset{''''\,''}{C\Theta}}}$ ist zuerst in den einfachen Wassertypus getreten, das einatomige typische Radical $\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\overline{\overset{''''\,''}{C\Theta}}}\\ H\end{array}\right\}\overset{''}{\Theta}$ bildend. Diefs sich mit $\overset{''}{\overline{\overset{''''\,''}{C}H^2}}$ combinirend, führt zu dem einatomigen typischen Radical

$$\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\overline{\overset{''''}{C}H^2}}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''}{\overline{\overset{''''\,''}{C\Theta}}}\\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right\}$$

welches mit dem Radical $\overline{\overset{''''}{\mathrm{C}}\mathrm{H}^2}^{''}$ in den einfachen Wassertypus tretend das einatomige Radical

$$\left.\begin{matrix} \overline{\overset{''''}{\mathrm{C}}\mathrm{H}^2}^{''} \\ \left.\begin{matrix} \overline{\overset{''''}{\mathrm{C}}\mathrm{H}^2}^{''} \\ \overline{\overset{'''' ''}{\mathrm{C}\Theta}}^{''} \left.\begin{matrix} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \overset{''}{\Theta} \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} \overset{''}{\Theta}$$

liefert.

Dieses endlich mit dem zweiatomigen Radical $\overline{\overset{'''' ''}{\mathrm{C}\Theta}}^{''}$ sich combinirend erzeugt das ebenfalls noch einatomige typische Radical

$$\left.\begin{matrix} \overline{\overset{'''' ''}{\mathrm{C}\Theta}}^{''} \\ \left.\begin{matrix} \overline{\overset{''''}{\mathrm{C}}\mathrm{H}^2}^{''} \\ \left.\begin{matrix} \overline{\overset{''''}{\mathrm{C}}\mathrm{H}^2}^{''} \\ \left.\begin{matrix} \overline{\overset{'''' ''}{\mathrm{C}\Theta}}^{''} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \Theta \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} \Theta \end{matrix}\right\}$$

Die Stellung der Radicale $\mathrm{C}\Theta$ und $\mathrm{C}\mathrm{H}^2$ in der Formel ist dadurch bedingt, dafs erstens der durch Metall ersetzbare Wasserstoff mit einem Säureradical in den Wassertypus getreten, zweitens der Entstehungsweise der Substanz aus der Monochloressigsäure gemäfs, stets zunächst $\mathrm{C}\Theta$ mit $\mathrm{C}\mathrm{H}^2$ combinirt sein mufs, und endlich drittens das Säureradical $\left.\begin{matrix} \mathrm{C}\mathrm{H}^2 \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C}\Theta \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\right\}$ nur leicht mit einem Alkoholradical in den Wassertypus treten kann.

In der Diglycolamidsäure sind in den Ammoniaktypus an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff zwei einatomige typische Radicale getreten, von denen jedes zunächst das einatomige

typische Radical $\left.\begin{matrix}\overset{\overset{''}{\sqcap}}{\overset{''''}{C}\Theta} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ enthält, welches mit dem zweiatomigen $\overset{\overset{''}{\sqcap}}{\overset{''''}{C}}H^2$ sich combinirend das einatomige typische Radical $\left.\begin{matrix}\overset{\overset{''}{\sqcap}}{\overset{''''}{C}}H^2 \\ \left.\begin{matrix}\overset{\overset{''}{\sqcap}}{\overset{''''}{C}\Theta} \\ H\end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta}\end{matrix}\right\}$ bildet. Die Stellung der einzelnen Radicale in der Formel der Diglycolamidsäure ist allein dadurch bedingt, dafs der durch Metall vertretbare Wasserstoff mit einem Säureradical in den Wassertypus getreten sein mufs.

Die Diglycolamidsäure sowie die Diglycolaminsäure sind beide isomer mit der Asparaginsäure, aber keine von jenen beiden ist identisch mit letzterer. Dafs die Diglycolaminsäure von der Asparaginsäure verschieden ist, ergiebt sich daraus, dafs jene durch Kochen mit starken Basen unter Ammoniakentwickelung in Diglycolsäure umgewandelt wird. Von der Diglycolamidsäure, deren Verschiedenheit von der Asparaginsäure nach meinen Versuchen so feststand, dafs ich in meiner Abhandlung über dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren *) nicht besonders den Beweis führen zu müssen glaubte, stellt Kolbe die Meinung auf, sie könne doch wohl mit jener Säure identisch sein, indem er namentlich meint, die sehr verschiedenen Angaben über die Löslichkeit beider könnten auf Versuchsfehlern beruhen. Dafs ich bis zu der gestatteten Fehlergrenze mit gutem Gewissen die Garantie der Richtigkeit meiner Angabe über die Löslichkeit der Diglycolamidsäure übernehmen kann, das sei mir erlaubt, hier auszusprechen.

---

*) Diese Annalen CXXII, 257 *.

Aufserdem aber dürfte der Umstand, dafs die Diglycolamidsäure sehr leicht in grofsen Krystallen dargestellt werden kann, so dafs es mir gelang solche von mehr als einem Zoll Länge und einem viertel Zoll Breite zu erzeugen, obgleich mir höchstens 5 oder 6 Gramme dieser Substanz zu Gebote standen, genügen, um die Unmöglichkeit der Identität der activen oder inactiven Asparaginsäure mit der Diglycolamidsäure darzuthun.

In Kurzem hoffe ich mehr Beweise für ihre Verschiedenheit beibringen zu können.

Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Diäthylamin;

von *A. Geuther*, Prof. in Jena.

Hofmann *) hat gezeigt, dafs, wenn man eine schwach angesäuerte Lösung von salzsaurem Aethylamin zu einer Lösung von salpetrigsaurem Kali fügt, eine Zersetzung in der Art stattfindet, dafs sich Stickgas, Wasser und Salpetrigsäure-Aether bildet. Nebenbei entstand sehr wenig eines aromatisch riechenden Oels von süfs beifsendem Geschmack, das leichter als Wasser war, dessen Zusammensetzung aber unbekannt geblieben ist. Die Frage, wie sich das salzsaure Di- oder Triäthylamin unter den nämlichen Umständen verhalten würde, war in zweierlei Hinsicht interessant. Wenn die Einwirkung analog wie oben verlief, so konnte man entweder die Bildung von 2 resp. 3 Mgt. Salpetrigsäure-Aether neben

---

*) Diese Annalen LXXV, 362.

Stickgas und Wasser erwarten, oder aber die Bildung eines Salpetrigsäureäthers, von einem auf 2 Mgt. Wasser 2 resp. 3 Mgt. Aethylen enthaltenden Alkohol :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}H^3N + 2\,NO^3 = \left(\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right)\left\{\begin{matrix}HO\\NO^3\end{matrix}\right. + N^2 + 2\,HO.$$

Im ersteren Falle würde man in der Reaction ein Mittel besessen haben, die in den secundären oder tertiären Aminbasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe in Alkohole überzuführen, was bis jetzt nicht gelungen ist, im zweiten Falle aber zu der neuen Klasse alkoholartiger Substanzen gelangt sein, deren erste Friedel aus dem Aceton dargestellt hat.

Die Reaction verläuft jedoch weder nach der einen noch anderen Art, sondern in einer für die der Fettsäurereihe angehörigen Glieder sehr auffallenden Weise. Es entsteht nämlich eine flüchtige Verbindung von der Zusammensetzung : $C^4H^{10}N^2O^2$, ein Körper, der zum Diäthylamin in der nämlichen Beziehung steht, wie das Nitrosophenylin zum Anilin, wie das Nitrosonaphtylin zum Naphtylamin, und dem ich defshalb den Namen *Nitrosodiäthylin* beilege.

Die Darstellung und das Studium dieser Verbindung habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Stud. Kreutzhage ausgeführt. Eine vollkommen neutrale, ziemlich concentrirte Lösung von salzsaurem Diäthylamin wurde mit einer concentrirten Lösung neutralen salpetrigsauren Kali's in einem geräumigen, mit einem Kühlapparat versehenen Kolben vermischt. Aus der an ersteren luftdicht befestigten Vorlage führte ein Glasrohr die flüchtigeren Substanzen in eine mit Eis und Kochsalz umgebene Röhre. Erst beim Erwärmen beginnt die Stickgasentwickelung, welche durch die sich bei der Reaction entwickelnde Wärme immer bedeutender wird, so dafs der Kolben zeitweilig in kaltes Wasser gesetzt werden mufs. Aufser Stickgas treten noch geringe Mengen

Stickoxydgas auf, zugleich neben flüchtigen basischen Producten, die zum Theil bis in das stark abgekühlte Rohr wandern; sie sind freigewordenes Diäthylamin. Eine Bildung von Salpetrigsäure-Aether wurde nicht wahrgenommen. In der Vorlage sammelt sich allmälig eine gelb gefärbte wässerige Lösung des Nitrosodiäthylins, auf welcher der Ueberschufs ölförmig schwimmt. Naeh Beendigung der Destillation wurde das Destillat mit Schwefelsäure genau neutralisirt und abermals der Destillation unterworfen, das im Rückstand bleibende schwefelsaure Diäthylamin wurde von neuem mit salpetrigsaurer Kalilösung behandelt und in der nämlichen Weise wie oben verfahren, und das so oft wiederholt, bis bei der Zersetzung mit salpetrigsaurem Kali keine oder doch nur äufserst wenig freie Base noch erschien. In dem Destillat, welches eine reine wässerige Lösung der Verbindung darstellte, wurde nun zur Entfernung des meisten Wassers reichlich Chlorcalcium gelöst und von neuem destillirt; mit dem erhaltenen Destillate wieder genau so verfahren, bis nur wenig Wasser neben viel Oel vorhanden war. Ersteres wurde weggehoben, letzteres über Chlorcalcium entwässert und der Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen, da dasselbe bei Gegenwart der Luft allmälig eine mehr dunklere Farbe angenommen hatte.

Unter 100° ging nur ganz wenig einer scharf riechenden, leicht beweglichen Flüssigkeit, vielleicht Acetylalkohol, über, dann stieg das Thermometer rasch auf 170°; fast die ganze übrige Menge destillirte nun in Form einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit bei 173° über. In der Retorte blieb ein brauner schmieriger Rückstand. Das Destillat wurde nochmals in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirt und das bei dem (corrigirten) Siedepunkt von 176°,9 Uebergegangene für sich aufgefangen und analysirt.

I. 0,3043 Grm. gaben 0,2696 Wasser, entsprechend 0,02996 Wasserstoff = 9,8 pC., und 0,523 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1426 Kohlenstoff = 46,9 pC.

II. 0,2820 Grm. gaben 0,2481 Wasser, entsprechend 0,02757 Wasserstoff = 9,8 pC., und 0,4812 Kohlensäure, entsprechend 0,13124 Kohlenstoff = 46,5 pC.

Zu der nach der volumetrischen Methode ausgeführten Stickstoffbestimmung wurden verwandt 0,2523 Grm. und erhalten 60,5 CC. Stickgas bei 9⁰ und 739,5^{mm} Barometerstand, was entspricht 0,07074 Grm. = 28,0 pC.

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C^4	47,1	46,9	46,5
H^{10}	9,8	9,8	9,8
N^2	27,4	28,0	—
O^2	15,7	—	—
	100,0.		

Das Nitrosodiäthylin ist eine unter gewöhnlichem Druck, selbst bei Ausschlufs der Luft, destillirt schwach gelblich gefärbte ölförmige Flüssigkeit, von eigenthümlichem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, die in Berührung mit der Luft allmälig eine etwas dunklere Farbe annimmt. Es besitzt den corrigirten Siedepunkt $176^0,9$ und bei $17^0,5$ das spec. Gew. von 0,951.

Man kann die Vermuthung hegen, dafs das von Hofmann bei der Zersetzung des salzsauren Aethylamins in geringer Menge erhaltene, oben erwähnte Oel eben diese Verbindung war, die ihren Ursprung einer im Aethylaminsalz enthaltenen kleinen Menge Diäthylaminsalzes verdankte.

Interessant ist das Verhalten des Nitrosodiäthylins gegen concentrirte wässerige Salzsäure. Wenn man nämlich die Verbindung mit etwas Wasser zusammenbringt, so dafs der gröfste Theil noch ölförmig ungelöst bleibt, und leitet einen Strom trockenen Salzsäuregases dazu, so löst sich nach kurzer

Zeit alles zu einer homogenen, etwas dunkeleren Flüssigkeit auf. Der Hauptüberschufs der zugeleiteten Salzsäure wurde nun durch einen Kohlensäurestrom ausgetrieben und dann die etwas weiter verdünnte Flüssigkeit in einem Destillirapparat erhitzt. Dabei gingen nur wenige ölförmige Tröpfchen über, es fand aber eine reichliche Stickoxydgasentwickelung statt. Nach deren Beendigung wurde die noch dunkeler gewordene Flüssigkeit mit Aether geschüttelt und so vom gröfsten Theil des Farbstoffes befreit, sodann auf dem Wasserbade eingedunstet. Es blieb eine an der Luft zerfliefsliche grofsblätterige weifse Krystallmasse, deren Lösung mit Natronlauge eine ölförmige leichte, sehr flüchtige, wie Diäthylamin riechende Base und mit Platinchlorid versetzt beim Eindampfen grofse rhombische Krystalle eines Doppelsalzes lieferte.

Die salzsaure Verbindung wurde nach dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure analysirt :

0,2491 Grm. gaben 0,2412 Wasser, entsprechend 0,0268 Wasserstoff = 10,8 pC., und 0,4028 Kohlensäure, entsprechend 0,10985 Kohlenstoff = 44,1 pC.

Danach ist die Verbindung wirklich *salzsaures Diäthylamin :*

	berechnet	gefunden
C^4	43,8	44,1
H^{12}	11,0.	10,8
N	12,8	—
Cl	32,4	—
	100,0.	

Die Analyse des schön krystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten Platindoppelsalzes dient zur weiteren Bestätigung. 0,6118 Grm. lieferten nach dem Glühen 0,2146 Platin = 35,1 pC. Die Formel : $C^4H^{11}N . HCl, PtCl^2$ verlangt 35,3 pC.

Auch die Winkel dieses Doppelsalzes stimmen nach den Messungen des Hrn. Stud. Strüver mit denen überein, welche Schabus *) für das Diäthylaminplatinchlorid gefunden hat. Beides, die Entstehung des Nitrosodiäthylins in *neutraler* Lösung aus dem Diäthylamin sowohl, als die Rückbildung des letzteren aus ersterem durch *Säuren* ist in der einen Gleichung ausgedrückt : $G^4H^{11}N + NO^3 = G^4H^{10}N^2O^2 + HO$. Die bei der Bildung des Diäthylamins freiwerdende salpetrige Säure zersetzt sich sogleich in Stickoxyd und Salpetersäure.

Da zu der Rückbildung des Diäthylamins aus dem Nitrosodiäthylin nothwendig Wasser gehört, so wird ferner zu untersuchen sein, welche Producte bei der Einwirkung des trockenen Chlorwasserstoffgases entstehen. Dasselbe wird von der reinen Verbindung vollständig absorbirt, indem eine dicke Flüssigkeit von etwas dunkelerer Farbe entsteht. Entfernt man den Ueberschufs des absorbirten Gases durch einen Strom trockener Kohlensäure, so entstehen ebenfalls gröfsere Mengen farbloser, blätteriger, in Wasser leicht löslicher Krystalle. Auch trockenes Chlor bewirkt die Bildung krystallinischer Producte.

Die Existenz des Nitrosodiäthylins bekundet nicht blofs eine auffallende Verschiedenheit, welche zwischen primären und secundären Aminbasen in der fetten Säurereihe besteht, sie lehrt auch einen neuen Zusammenhang zwischen den wasserstoffreichen Verbindungen eben dieser Reihe und den wasserstoffärmeren anderer Reihen kennen.

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1855, S. 540.

Ueber das Verhalten des Kobaltsesquioxyds zu neutralem schwefligsaurem Ammoniak, Kali und Natron;

von *Demselben.*

Das Ammoniak steht zu den basischen Metalloxyden in demselben Verhältnifs, wie die Wasserstoffsäuren zu den Sauerstoffsäuren, und mit dem nämlichen Rechte, mit dem man erstere von letzteren unterscheidet als zwei neben einander herlaufende Reihen ihren chemischen Eigenschaften nach ähnlicher, aber ihrer Constitution nach verschiedener Körper, mit dem nämlichen Rechte mufs man das Ammoniak, gewisse Kohlenwasserstoffe u. s. w. den basischen Metalloxyden gegenüberstellen und sie als *Wasserstoffbasen* von den letzteren, als den Sauerstoffbasen, unterscheiden. Thut man diefs, so läfst sich folgende Regel aufstellen : Basen und Säuren gleicher Art können sich *direct* zu *Salzen* vereinigen (Sauerstoffsalze : BaO, SO^3; Wasserstoffsalze : NH^3, HGl), Basen und Säuren ungleicher Art dagegen nicht, es kann diefs nur geschehen, wenn entweder eine Umsetzung und *Abscheidung von Wasser* (Haloïdsalze : PbO + HGl = PbGl + HO), oder aber eine *Aufnahme von Wasser* stattfindet (Hydeonsalze *) : $Cr^2O^3 . H^3O^3$, 3HGl, d. i. grünes Chromchlorid; NH^3, HO, SO^3).

Für die Wasserstoffbasen läfst sich ferner die Idee der mehrsäurigen Basen so gut verwerthen, wie für die Sauerstoffbasen; es giebt *ein*säurige (NH^3; G^2H^4 u. s. w.), *zwei*säurige (G^2H^2 im Glycolalkohol), *drei*säurige (G^3H^2 im Glycerin) und vielleicht noch *mehr*säurige. Jede dieser Basen

---

*) von ὕδωρ, Wasser und δέω bedürfen.

giebt zu so viel durch sie selbst bedingten Reihen von Salzen Veranlassung, als wie viele Basicitäten sie enthält, da eine nach der anderen davon durch Säuren neutralisirt sein kann.

Als Verbindungen *dreisäuriger Wasserstoffbasen* lassen sich die Roseo- (Purpureo-, Xantho-) und Luteokobaltsalze auffassen. In den Roseo-, Purpureo- und Xanthosalzen ist eine und die nämliche Basis enthalten :

$$\overbrace{Co^2N^5H^{12}}^{'''} = \overbrace{(Co^2N\,.\,NH^3)\,3\,H^3N}^{'''}.$$

Die Roseosalze sind die dreisäurigen oder neutralen Salze, die Purpureo- die zweisäurigen und die Xanthosalze ebenfalls dreisäurige, in denen aber eine Basicität stets durch salpetrige Säure neutralisirt ist. Von der einsäurigen Reihe ist bis jetzt kein Salz bekannt. Die Luteokobaltsalze dagegen enthalten eine um 1 Mgt. ammoniakreichere Basis :

$$\overbrace{Co^2N^6H^{15}}^{'''} = \overbrace{(Co^2N\,.\,2\,NH^3)\,3\,H^3N}^{'''}.$$

I. *Roseokobaltoxydhydrat :*

$$\overbrace{(Co^2N\,.\,NH^3)\,3\,H^3N}^{'''}\left\{\begin{matrix}H^3O^3\\H^3O^3.\end{matrix}\right.$$

Einsäurige Reihe (unbekannt) :

a. $(Co^2N\,.\,NH^3)\;3\,H^3N\left\{\begin{matrix}H^2O^2\\H^2O^2\end{matrix}HCl.\right.$

b. $\left\{\begin{matrix}H^2O^2HO\\H^2O^2\,\overbrace{S}^{'}\end{matrix}\right.$ $\overbrace{S}^{'}$ = *Eine* Säurebasicität einer wasserfreien Sauerstoffsäure.

Zweisäurige Reihe (Purpureosalze) :

a. $(Co^2N\,.\,NH^3)\;3\,H^3N\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}HClHCl.\right.$

b. $\left\{\begin{matrix}HOHOHO\\HO\,\overbrace{S}^{'}\,\overbrace{S}^{'}\end{matrix}\right.$

Dreisäurige Reihe (Roseosalze) :

a. $(Co^2N\,.\,NH^3)\;3\,H^3N\{HClHClHCl.$

b. $\left\{\begin{matrix}HOHOHO\\\overbrace{S}^{'}\,\overbrace{S}^{'}\,\overbrace{S}^{'}\end{matrix}\right.$ Bedeutet hier *ein* $\overbrace{S}^{'}$ stets NO^3, so hat man die Xanthosalze.

II. *Luteokobaltoxydhydrat* :

$$\overbrace{(Co^2N . 2 NH^3)}^{'''} 3 H^3N \left\{ \begin{matrix} H^3O^3 \\ H^3O^3 \end{matrix} \right.$$; Salze, den vorigen entsprechend.

Wenn man nun auf diese Weise die Mannigfaltigkeit der Roseo-, Purpureo-, Xantho- und Luteokobaltverbindungen auf Salze *zweier* dreisäuriger Wasserstoffbasen zurückführen kann, so bleiben doch noch einige Verbindungen übrig, welche mit jenen in naher Beziehung stehen und die scheinbar eine solche Zurückführung auf die beiden Basen nicht erlauben: es sind das die von Künzel *) durch die Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak auf Purpureochlorid erhaltenen Verbindungen. Bei näherer Prüfung zeigt sich indefs eine solche Möglichkeit, dann nämlich, wenn sie schwefligsaure resp. unterschwefelsaure Doppelsalze von Roseo- oder Luteobasis mit *Kobaltoxyd* sind :

1. Schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd :

$$2 [Co^2O^3, 3 NH^3, 3 SO^2 + HO] = \overbrace{(Co^2N, 2 NH^3)}^{'''} 3 H^3N \left\{ \begin{matrix} H^3O^3 \\ 3 SO^2 \end{matrix} \right. + Co^2O^3, 3 SO^2 + 2 aq.$$

(Luteodoppelsalz).

2. Schwefligsaures Biaminkobaltsesquioxyd :

$$2 [Co^2O^3, 2 NH^3, 3 SO^2 + 5 HO] = \overbrace{(Co^2N, 2 NH^3)}^{'''} 3 H^3N \left\{ \begin{matrix} H^3O^3 \\ 3 SO^2 \end{matrix} \right. + 2 [Co^2O^3, 3 SO^2] + 15 aq.$$

(Luteodoppelsalz).

3. Schwefligsaures Pentaminkobaltsesquioxyd :

$$2 Co^2O^3, 5 NH^3, 6 SO^2 + 9 HO = \overbrace{(Co^2N, NH^3)}^{'''} 3 H^3N \left\{ \begin{matrix} H^3O^3 \\ 3 SO^2 \end{matrix} \right. + Co^2O^3, 3 SO^2 + 9 aq.$$

(Roseodoppelsalz).

4. Unterschwefelsaures Tetraminkobaltsesquioxyd :

$$3 [Co^2O^3, 4 NH^3, 2 S^2O^5] + 2 HO \text{ **)}$$

$$= 2 \left[(Co^2N, 2 NH^3)\ 3 H^3N \left\{ \begin{matrix} HOH^2O^2 \\ HO, 2 S^2O^5 \end{matrix} \right. \right] + Co^2O^3, S^2O^5$$

(Zweisäuriges Luteodoppelsalz).

*) Chem. Centralblatt f. 1858, S. 193.

**) Künzel giebt dem Salz die Formel *ohne* Wasser; letzteres ist aber unbedingt nöthig, will man dasselbe den anderen analog be-

Aber es entsteht hier die Frage, wenn eine solche Auffassung auch möglich ist, ist sie dann auch wahrscheinlich? Man weifs, dafs das Kobaltoxyd eine äufserst schwache, leicht zersetzbare Basis ist, dafs es in Berührung mit Säuren leicht unter Sauerstoffentwickelung in Oxydul übergeht, dafs vor Allem die schweflige Säure diese Veränderung bewirkt : kann man annehmen, dafs wenn die Möglichkeit einer Doppelsalzbildung vorliegt, diese leichte Zersetzbarkeit des Kobaltoxyds in eine *grofse* Beständigkeit, selbst *reducirenden Säuren*, wie der schwefligen Säure, gegenüber, verwandelt werde? Die Existenz eines analogen Salzes, des *salpetrig*sauren Kobaltoxyd-Kali's, spricht freilich entschieden dafür. Auch die folgenden Untersuchungen, welche Herr Stud. Birnbaum auf meine Veranlassung ausgeführt hat, zeigen die Existenz von schwefligsauren Kobaltoxyd-Doppelsalzen und machen aufserdem die oben

---

trachten. Die Aufnahme der zwei Mgt. Wasser in die Formel ändert durchaus die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Daten nicht, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet	gefunden (Künzel)
Co^6	19,6	19,8
12 H^3N	22,6	22,9
S^{12}	21,3	21,5
O^{39}	34,5	—
2 HO	2,0	—
	100,0.	

Auch in die von Künzel für das basisch-salpetersaure Pentaminkobaltsesquioxyd aufgestellte Formel mufs noch 1 Mgt. Wasser aufgenommen werden :

$$[2\,(Co^2O^3,\ 5\,H^3N),\ 5\,NO^5] + HO;$$

es erscheint dann als ein salpetersaures Doppelsalz der *drei*- und *zwei*säurigen Reihe der Roseobasis :

$$(Co^2N,\ NH^3)\ 3\,H^3N\left\{\begin{matrix}H^3O^3\\ 3\,NO^5\end{matrix}\right. + (Co^2N,\ NH^3)\ 3\,H^3N\left\{\begin{matrix}HOH^2O^2\\ HO,\ 2\,NO^5\end{matrix}\right.$$

Die Resultate der Analyse stimmen mit dieser Formel eben so gut überein.

ausgeführte Deutung der Künzel'schen Salze äufserst wahrscheinlich.

Zunächst wurde die Darstellung von schwefligsauren Ammoniakkobaltoxydsalzen versucht. Auf die gewöhnliche Weise bereitetes Kobaltoxydhydrat wurde noch feucht in eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, die weder nach schwefliger Säure noch nach Ammoniak roch und eben alkalische Reaction zeigte, eingetragen. Das Kobaltsesquioxyd beginnt alsbald, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch sich mit dunkelbrauner Farbe zu lösen und *Ammoniak zu entbinden.* Der Geruch des letzteren tritt immer deutlicher auf, die alkalische Reaction wird sehr stark. Je nach der Concentration der Lösung und der Menge des angewandten schwefligsauren Ammoniaks entstehen verschiedene Verbindungen. Ist die Lösung sehr gesättigt, so findet nach einiger Zeit die Abscheidung eines röthlichgelben Pulvers A aus der dunkelbraunen Lösung B statt. Das Pulver A ist nicht unverändert in Wasser löslich; wenn man es abfiltrirt und darnach auf dem Filter mit Wasser behandelt, so löst es sich allmälig auf und aus der Lösung scheiden sich kleine gelbbraune Krystalle I neben einem heller gelben Pulver II ab. Beide wurden durch Schlämmen von einander getrennt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Die Analyse wurde theils durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter vorgenommen, theils durch Kochen mit Natronlauge, wobei das Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und in Platinsalmiak verwandelt wurde. Das Kobalt wurde stets als schwefelsaures Oxydul gewogen.

	gefunden		berechnet nach der Formel	
	I.	II.	$2\,Co^2O^3, 5\,H^3N, 6\,SO^2 + 9\,HO$	
Co	22,2	22,4	Co	22,5
S	18,8	—	S	18,3
N	—	13,8	N	13,4.

Diese Resultate zeigen einmal, dafs die dunkleren Krystalle und das gelbe Pulver ein und die nämliche Verbindung sind, und dann, dafs dieselbe mit dem *schwefligsauren Pentaminkobaltsesquioxyd* Künzel's identisch ist. Natronlauge zersetzt sie schon in der Kälte unter Bildung von schwarzem Oxyd.

Die braune Mutterlauge B lieferte beim Stehen dunkelolivenbraune blätterige Krystalle, die abfiltrirt, möglichst abgeprefst und über Schwefelsäure gestellt wurden. Dabei erleiden sie aber eine Zersetzung; sie wurden nun mit Wasser behandelt, das sie, unter Bildung einer braunen Lösung, in ein gelbes Salz verwandelt. Dasselbe scheint, den Analysen zufolge, welche indessen auf keine einfache Formel führen, eine verschiedene Zusammensetzung zu besitzen, je nachdem die Zersetzung mit kaltem oder warmem Wasser erfolgt ist. Natronlauge verwandelt dasselbe erst *beim Kochen* in schwarzes Oxyd.

Es gelang nicht bei wiederholten neuen Darstellungen, aus der Mutterlauge B Krystalle von der beschriebenen Form zu erhalten; es entstanden andere von dunklerer Farbe, die aber auch beim Trocknen über Schwefelsäure augenscheinlich Zersetzung erlitten. Als diese mit Wasser gekocht wurden, lieferten sie auch eine braune Lösung und ein glänzendes deutlich krystallinisches Pulver, das ebenfalls erst in der Hitze durch Natronlauge in schwarzes Oxyd verwandelt wurde. Die Analyse hat für dasselbe die Zusammensetzung von Künzel's *Triaminkobaltsesquioxyd-Salz* ergeben, und es mufs, da auch seine übrigen Eigenschaften in Uebereinstimmung sind, als identisch mit diesem angesehen werden.

	gefunden			berechnet nach d. Formel	
	I.	II.	III.	Co^2O^3, 3 NH³, 3 SO^2 + HO	
Co	24,3	—	24,5	Co	24,7
S	20,4	21,3	—	S	20,1
N	—	—	17,0	N	17,6.

Die Versuche zeigen, dafs das Kobaltoxydhydrat aus dem schwefligsauren Ammoniak das Ammoniak auszutreiben im Stande ist, dafs diese Einwirkung aber, wenigstens in dèn beständigeren, durch Wasser nicht weiter veränderlichen, analysirbaren Producten keine einfachen Kobaltoxyddoppelsalze geliefert hat, obwohl sehr wahrscheinlich solche in den zuerst entstehenden Producten zu suchen sind. Die directe Entstehung der Künzel'schen Salze hierbei ist von grofser Bedeutung für die Frage, ob sie selbst Kobaltoxyddoppelsalze sind, oder nicht; sie wird zu Gunsten der oben ausgeführten Ansicht entschieden werden müssen, wenn die Existenz schwefligsaurer Kobaltoxyddoppelsalze mit anderen Basen im Allgemeinen dargethan wird und ihre Darstellung im Speciellen auf analoge Weise gelingt.

Dasselbe geschieht nun leicht, wenn man sich des schwefligsauren Kali's oder Natrons anstatt des Ammoniaks bedient. Fügt man zu völlig neutral reagirendem schwefligsaurem Kali oder Natron Kobaltoxydhydrat, so tritt, in der Kälte langsamer, rasch beim Erwärmen eine Veränderung des Oxyds ein. Dasselbe verwandelt sich, indem die Flüssigkeit immer *stärkere alkalische Reaction* annimmt, in einen röthlichgelben, in Wasser unlöslichen, in der Kälte durch Natronlauge nicht veränderlichen, beim Kochen damit aber sogleich schwarzes Oxyd bildenden Körper, der mit stärkeren Säuren schweflige Säure entwickelt und Kali resp. Natron enthält, der also eine wahre *schwefligsaure Kobaltoxyd-Alkali*verbindung darstellt. Gewifs höchst überraschend ist hierbei die Thatsache, dafs das *Kobaltoxydhydrat das Kali und Natron aus ihrer Verbindung mit schwefliger Säure frei zu machen im Stande ist.*

Die Zusammensetzung dieser Doppelsalze wird in einer späteren Mittheilung folgen. Dieselben entstehen also auf ganz analoge Weise und unter den nämlichen Erscheinungen,

wie die Künzel'schen Salze. Der Möglichkeit und Richtigkeit der für letztere oben ausgeführten Deutung steht mithin nichts mehr im Wege.

Zum Schlufs sei noch erwähnt, dafs das Kobaltoxydhydrat das ganz neutrale salpetrigsaure Kali (von schwach alkalischer Reaction) nicht zu verändern im Stande ist, dafs, sowie aber durch nur einen Tropfen einer anderen Säure eine geringe Menge salpetriger Säure in Freiheit gesetzt wird, augenblicklich die Bildung des gelben bekannten Doppelsalzes beginnt.

Ueber Trinitrocressol und Chrysanissäure;

von Dr. *W. Kellner* und Dr. *F. Beilstein*.

Das Kreosot des Steinkohlentheers enthält bekanntlich neben Phenol (Carbolsäure) das homologe Cressol $ЄH_8Θ$. Durch Behandeln des letzteren mit Salpetersäure hat Fairlie *) zuerst das der Pikrinsäure homologe Trinitrocressol dargestellt. Dieser Körper wurde später von L. Duclos **) einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Keiner dieser Chemiker hat aber auf die Isomerie des Trinitrocressols mit der Chrysanissäure hingewiesen, welche Cahours durch Behandeln der Nitranissäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt hat. In den meisten Lehrbüchern werden diese Körper getrennt abgehandelt und fast nirgends ist von einer Beziehung zu einander die Rede. Vergleichen wir aber die

*) Diese Annalen XCII, 319.

**) Diese Annalen CIX, 141.

Eigenschaften dieser Körper, so weit sie sich bis jetzt aus der Beschreibung derselben ergaben, so liegt der Gedanke an eine Identität derselben nahe. Kolbe hat diesen Gedanken auch direct ausgesprochen *) und daher Trinitrocressol und Chrysanissäure zusammengeworfen. Bis jetzt lagen nur Vermuthungen über die Identität beider Körper vor, dieselben durch den Versuch zu prüfen war die Aufgabe der nachfolgenden Arbeit. Das Resultat der Untersuchung können wir hier schon mittheilen : Trinitrocressol und Chrysanissäure sind nicht nur *nicht* identisch, sie sind unseren Analysen zufolge nicht einmal isomer.

I. *Trinitrocressol.*

Das Trinitrocressol wurde nach dem von Duclos (a. a. O.) angegebenen Verfahren dargestellt. Cressol wurde mit dem dreifachen seines Gewichtes Schwefelsäure übergossen und einige Tage bei gelinder Wärme stehen gelassen, dann mit Wasser stark verdünnt, wobei sich kein freies Cressol mehr abscheiden darf, und nach dem Zusatz von wenig Salpetersäure zum Kochen erhitzt. Es tritt meist eine heftige Reaction ein, die man durch Entfernen des Kolbens vom Feuer mäfsigt, nöthigenfalls filtrirt und nun nach Zusatz einer gröfseren Menge Salpetersäure die Flüssigkeit in einer geräumigen Schale abdampft. Man giefst von Zeit zu Zeit frische Salpetersäure nach und dampft bis zur fast beginnenden Zersetzung ein. Der Rückstand mufs krystallinisch erstarren und von hellrother Farbe sein. Ist er noch flüssig, so beweist das, dafs die Nitrirung nicht hinreichend vorgeschritten gewesen ist, und man mufs denselben einer abermaligen Behandlung mit Salpetersäure unterwerfen. Die im Rückstande befindliche Oxalsäure wird durch Waschen mit kaltem Wasser

*) Lehrb. d. org. Chemie II, 145.

entfernt und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Da die Pikrinsäure in Wasser viel leichter löslich ist als Trinitrocressol, so braucht man, sobald es sich nur um Darstellung des letzteren handelt, kein durch anhaltendes Fractioniren gereinigtes Cressol anzuwenden. Das höchstens drei- bis viermal destillirte Kreosot wird der obigen Behandlung unterworfen und durch Auskochen des Rückstandes mit kleinen Mengen Wasser die gebildete Pikrinsäure vollständig entzogen.

Mit diesem Trinitrocressol wurde die nach der unten angegebenen Methode dargestellte Chrysanissäure verglichen. Beide Körper zeigten schon in ihren äufseren Eigenschaften die gröfste Verschiedenheit. Trinitrocressol ist auch in kaltem Alkohol viel leichter löslich als Chrysanissäure und scheidet sich beim Erkalten seiner heifs gesättigten Lösung in gelben Nadeln aus, während Chrysanissäure hierbei goldglänzende Blättchen bildet. Ein totaler Unterschied besteht endlich im Verhalten beider Körper gegen Alkohol und Salzsäure. Leitet man in die alkoholische Lösung der Chrysanissäure Salzsäuregas, so entsteht leicht Chrysanissäureäther. Aus Trinitrocressol konnte unter diesen Umständen eben so wenig ein Aether dargestellt werden, wie aus der homologen Pikrinsäure.

Amidinitrocressol. — Eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Trinitrocressol wird mit Ammoniak versetzt und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Aus der tief rothgefärbten Flüssigkeit destillirt man den Alkohol ab, spült den Rückstand in eine Schale und verjagt den Rest des Alkohols durch Abdampfen im Wasserbade. Man zieht den trockenen Rückstand mit schwach ammoniakalischem Wasser aus und versetzt die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit mit sehr schwach überschüssiger Essigsäure (oder vielleicht besser verdünnter Schwefelsäure). Das ausgeschiedene,

noch sehr dunkel gefärbte Amidinitrocressol wird wiederholt aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, indem man dabei die Vorsicht gebraucht, die heiſs filtrirte Lösung möglichst rasch zum Erkalten zu bringen. Nur so gelingt es, den hartnäckig anhängenden Farbstoff einigermaſsen zu entfernen. Ist das Amidinitrocressol nur noch schwach bräunlich gefärbt, so löst man es in der geringsten Menge siedenden Alkohols auf, sammelt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle auf einem Filter, verdrängt die Mutterlauge durch kalten Alkohol, bis letzterer nur schwach bräunlich abläuft, preſst die Krystalle zwischen Flieſspapier aus und krystallisirt sie endlich noch einmal aus Wasser um. Nur durch diese umständliche Operation ist uns die völlige Reinigung der Substanz gelungen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 85° getrocknet.

0,2695 Grm. gaben 0,3830 CO_2 und 0,0897 HO.

	Berechnet		Gefunden
$Є_7$	84	39,4	38,8
H_7	7	3,3	3,7
N_3	42	21,8	—
$Θ_5$	80	35,5	—
	213	100,0.	

Das völlig reine Amidinitrocressol stellt gelbe Nadeln dar. Es löst sich wenig in siedendem Wasser und ist in kaltem so gut wie unlöslich. Es löst sich leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Die Salze desselben sind in Wasser gröſstentheils nur wenig löslich, sie können daher leicht durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz dargestellt werden. Das am meisten characteristische Salz scheint uns das *Magnesiasalz* zu sein. Es scheidet sich beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und von schwefelsaurer Magnesia in kleinen Krystallen aus. Löst man diese in warmem Wasser und läſst man die Lösung langsam

erkalten, so scheiden sich oft über zolllange Spiefse aus. Das *Kali-* und *Natron*salz erhält man leicht durch Kochen der Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Das letztere Salz ist weniger in Wasser löslich als das erstere. Das *Silber*salz ist ein gelber Niederschlag, der sich am Lichte rasch schwärzt. In der Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt: *Alaun* einen gelben Niederschlag, *essigsaures Zink* einen braungelben, *Nickelsalze* einen apfelgrünen, *Kobaltsalze* einen braunen, *Uransalze* einen gelben, *Chromoxyd*lösung einen schmutzig-grünen, *salpetersaures Blei* einen ziegelrothen, *Sublimat* einen goldgelben, *schwefelsaures Kupferoxyd* einen hellgrünen und *schwefelsaures Cadmium* einen goldgelben krystallinischen Niederschlag.

II. *Chrysanissäure.*

Chrysanissäure wurde, nach Cahours' Vorschrift *), durch Erhitzen der Nitranissäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt. Die Nitranissäure selbst, ebenfalls nach Cahours' Vorschrift **), durch Kochen des Anisöls mit Salpetersäure von etwa 1,3 spec. Gewicht. Wegen der hierbei stattfindenden heftigen Einwirkung verbindet man eine aufwärts gerichtete Retorte mit einem umgekehrten Kühler, bringt in der Retorte die Salpetersäure zum Sieden und giefst durch eine im Tubulus der Retorte befindliche und zu einer feinen Spitze ausgezogene Trichterröhre tropfenweise das Anisöl zu. Man wartet jedesmal die eintretende heftige Einwirkung ab und erhält zuletzt die Flüssigkeit so lange im Kochen, bis alle schweren Oeltropfen verschwunden sind. Man verdünnt dann die saure Flüssigkeit durch Wasser und filtrirt die abgeschiedene, voluminöse und noch unreine

---

*) Fortsetzung von Gmelin's Handbuch VI, 234.

**) Daselbst VI, 501.

Nitranissäure ab. Durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure trennt man sie vom beigemengten Harz. Die so dargestellte Nitranissäure *) wurde scharf getrocknet und in einem Kolben mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure etwa eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten, und danach die Flüssigkeit in etwa die 20fache Menge Wasser gegossen. Es scheidet sich ein schwach gelbgefärbtes Oel am Boden des Gefäfses aus, das sehr bald zu einem festen Gemenge von Chrysanissäure, Di- und Trinitranisol erstarrt. Die wässerige Flüssigkeit erfüllt sich beim Erkalten mit einem voluminösen, flockigen, schwach gelb gefärbten Niederschlage, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Der feste Kuchen wird gepulvert und auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak so lange ausgewaschen, als das Ablaufende noch von Säuren getrübt wird. Das ammoniakalische Filtrat auf $^1/_8$ seines Volums eingedampft, liefert beim Erkalten braune, glänzende Nadeln des chrysanissauren Ammoniaks. Man krystallisirt es einigemale aus Wasser um, fällt es dann mit Salpetersäure und reinigt die abgeschiedene Chrysanissäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Trotz der genauen Befolgung von Cahours' Vorschrift und der zahlreichen Wiederholung der Operation vermochten wir jedoch nicht eine Säure von der Zusammensetzung, wie sie Cahours' Formel verlangt, darzustellen. Die Analysen unserer Substanz gaben stets einen beträchtlichen Ueberschufs an Kohlenstoff. In qualitativer Hinsicht können wir alle Angaben Cahours' bestätigen, unsere quantitativen Bestimmungen weichen aber durchaus von den seinigen ab. Bei der grofsen Uebereinstimmung, welche unsere Zahlen unter sich zeigen, können wir den Grund der Abweichung nicht

*) Nicht *Anissäure*, wie irrthümlich in Gmelin's Handbuch VI, 234 angegeben.

in einem Fehler der Analyse suchen. Es blieb also nur die Vermuthung übrig, die von uns dargestellte Säure möchte ein Gemenge sein. Es wurde defshalb eine gröfsere Portion der analysirten Säure in Ammoniak gelöst und das erhaltene Ammoniaksalz der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die Analyse dreier nach einander anschiefsender Portionen des Ammoniaksalzes ergab aber ein völlig identisches Resultat und führte zur Aufstellung einer Formel, welche mit der durch Analysiren der freien Säure erhaltenen vollkommen übereinstimmt. Unseren Analysen zufolge besitzt die Chrysanissäure die Zusammensetzung $Є_7H_5(NΘ_2)_3$ und unterscheidet sich also von Cahours' Formel $Є_7H_5(NΘ_2)_3Θ$ nur durch ein Minus von Θ.

Die analysirte Substanz war bei 85° getrocknet.

1) 0,3445 Grm. gaben 0,4650 CO_2 und 0,0820 HO.

2) 0,1438 Grm. gaben 23,7 CC. N bei 12° und 750,4 MM. Druck

3) 0,2711 Grm. gaben 0,3630 CO_2 und 0,0519 HO.

4) 0,2634 Grm. gaben 42,3 CC. N bei 13,5° und 751,9 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden				Nach Cahours
			1)	2)	3)	4)	
$Є_7$	84	37,0	36,8	—	36,5	—	34,6
H_5	5	2,2	2,6	—	2,4	—	2,0
N_3	42	18,5	—	19,3	—	18,6	17,3
$Θ_6$	96	42,3	—	—	—	—	46,1
	227	100,0.					100,0.

Chrysanissaures Ammoniak. — Hellbraune, stark glänzende Nadeln. In heifsem Wasser ziemlich leicht löslich. Eine gröfsere Portion desselben wurde in Wasser gelöst und die Lösung der fractionirten Krystallisation unterworfen.

Die Substanz wurde jedesmal über Schwefelsäure getrocknet.

Erste Krystallisation. — 1) 0,1103 Grm. gaben 0,1420 CO_2 und 0,0333 HO.

2) 0,1913 Grm. gaben 36,7 CC. N bei 8° und 743,5 MM. Druck.

Zweite Krystallisation. — 3) 0,3657 Grm. gaben 0,4669 CO_2 und 0,1143 HO.

Dritte Krystallisation. — 4) 0,2635 Grm. gaben 0,3391 CO_2 und 0,0838 HO.

	Berechnet		Gefunden				Nach Cahours
			1)	2)	3)	4)	
Θ_7	84	34,4	35,0	—	34,7	35,1	32,3
H_8	8	3,3	3,3	—	3,4	3,5	3,1
N_4	56	22,9	—	22,7	—	—	21,5
Θ_6	96	39,4	—	—	—	—	43,1
	244	100,0.					100,0.

Chrysanissaures Silber. — Das Ammoniaksalz wurde mit salpetersaurem Silber gefällt, der voluminöse gelbe Niederschlag bei Lichtabschlufs gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure und vor der Analyse nochmals bei 100° getrocknet.

1) 0,1800 Grm. gaben 0,1637 CO_2 und 0,0285 HO.

2) 0,2565 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0840 Ag.

	Berechnet		Gefunden		Nach Cahours
			1)	2)	
Θ_7	84	25,1	24,8	—	24,0
H_4	4	1,1	1,7	—	1,1
Ag	108	32,3	—	32,8	30,9
N_3	42	12,5	—	—	—
Θ_6	96	28,9	—	—	—
	334	100,0.			

Chrysanissäureäther. — In die kalt gesättigte alkoholische Lösung der Säure wurde Salzsäuregas geleitet, die Flüssigkeit einige Stunden digerirt und der Aether dann durch Wasser gefällt. Nach dem Waschen mit ammoniakhaltigem, dann mit reinem Wasser wurde er getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1387 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,2123 CO_2 und 0,0493 HO.

	Berechnet		Gefunden	Nach Cahours
C_9	108	42,3	41,8	39,9
H_9	9	3,5	3,9	3,3
N_3	42	16,4	—	—
O_6	96	37,8	—	—
	255	100,0.		

Der Aether ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich. Aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung scheidet er sich beim Abkühlen in prachtvollen, grofsen, goldglänzenden Blättern aus, die, so lange sie in der Flüssigkeit suspendirt sind, einen himmelblauen Schiller zeigen. Beim Trocknen verlieren die Krystalle den Schiller.

β-Chrysanissäure. — Es wurde oben bemerkt (S. 169), dafs, wenn man das Product der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Nitranissäure in Wasser giefst, ein bald erstarrendes Oel zu Boden sinkt. Beim Erkalten füllt sich die darüber stehende Flüssigkeit fast ganz mit einem voluminösen, flockigen, schwach gelb gefärbten Körper an, der wie der feste Kuchen ein Gemenge von Chrysanissäure und nitrirtem Anisol ist. Durch Behandeln mit Ammoniak wird erstere ausgezogen und in der beschriebenen Weise abgeschieden und gereinigt. Sie zeigt aber dann von der aus dem festen Kuchen dargestellten Säure einige physikalische Unterschiede und mag daher einstweilen als β-Chrysanissäure bezeichnet werden. Sie scheidet sich aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung in etwas vollkommeneren und gröfseren Krystallen aus, als die gewöhnliche, doch konnten unter dem Mikroscop keine Unterschiede in der Krystallform beider Säuren wahrgenommen werden. Das β-chrysanissaure Ammoniak ist gelb gefärbt, während das Ammoniaksalz der gewöhnlichen Chrysanissäure braun ist; auch ist ersteres viel weniger in Wasser löslich, als letzteres. Verwandelt man aber β-Chrysanissäure in das Kalksalz und scheidet es aus

diesem Salz wieder ab, so verschwinden jene physikalischen Unterschiede und man erhält die gewöhnliche Chrysanissäure mit allen ihren Eigenschaften. Auch das daraus dargestellte Ammoniaksalz ist von dem der gewöhnlichen Chrysanissäure nicht verschieden.

Die Analysen der Säure und des Ammoniaksalzes der β-Chrysanissäure führten zu folgendem Resultate :

β-Chrysanissäure. Bei 85⁰ getrocknet :

1) 0,3515 Grm. gaben 0,4790 CO_2 und 0,0840 HO.

2) 0,2425 Grm. gaben 0,3330 CO_2 und 0,0665 HO.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
C	37,0	37,2	37,4
H	2,2	2,6	3,0.

β-Chrysanissaures Ammoniak. Ueber Schwefelsäure getrocknet :

0,1858 Grm. gaben 35,8 CC. N bei 7⁰ und 746,7 MM. Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	22,9	22,9.

Im Verhalten gegen Metalloxydlösungen und Schwefelwasserstoff stimmt β-Chrysanissäure vollständig mit der gewöhnlichen überein.

Chrysanissäure ist demnach isomer mit Trinitrotoluol, aber mit letzterem keineswegs identisch. Ihre Entstehung aus Nitranissäure kann dann nicht durch eine so einfache Gleichung erklärt werden, als wenn man sie als isomer mit dem Trinitranisol betrachtet.

Amidochrysanissäure $Є_7H_5(NΘ_2)_2(NH_2)$. — In die alkoholische, mit Ammoniak übersättigte Lösung der Chrysanissäure wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und Schwefel scheidet sich ab. Man destillirt den Alkohol ab, spült den Rückstand in eine Schale und verjagt den Rest des Alkohols unter Zu-

satz von Wasser durch Abdampfen im Wasserbade. Aus der zurückbleibenden braunrothen krystallinischen Masse zieht man durch heifses und verdünntes Ammoniak die Amidosäure aus. Die ammoniakalische Lösung liefert beim langsamen Erkalten prachtvolle granatrothe Prismen des Ammoniaksalzes. Den Rest an Amidosäure gewinnt man durch Fällen der Mutterlauge des Ammoniaksalzes mit verdünnter Schwefelsäure. Die gefällte Säure wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet :

1) 0,3633 Grm. gaben 0,5734 CO_2 und 0,1248 HO.

2) 0,1915 Grm. gaben 34,5 CC. N bei 5° und 737,5 MM. Druck.

3) 0,1753 Grm. gaben 0,2718 CO_2 und 0,0615 HO.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_7	84	42,6	43,0	—	42,3
H_7	7	3,5	3,8	—	3,9
N_3	42	21,3	—	21,4	—
O_4	64	32,6	—	—	—
	197	100,0.			

Amidochrysanissäure krystallisirt in rothen mikroscopischen Krystallen. Sie ist schwer löslich in heifsem und fast unlöslich in kaltem Wasser. In Alkohol löst sie sich leicht, gar nicht in Aether.

Amidochrysanissaures Ammoniak erhält man leicht in grofsen granatrothen Prismen durch Auflösen der Säure in warmer verdünnter Ammoniakflüssigkeit und langsames Erkalten der Lösung.

0,3278 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,4260 CO_2 und 0,1657 HO.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	36,2	35,4
H_{12}	12	5,2	5,6
N_4	56	24,1	—
O_5	80	34,5	—
	232	100,0.	

Das Salz krystallisirt also mit 1 Mol. Krystallwasser :

$$C_7H_4(NH_4)(NO_2)_2(NH_2) + H_2O.$$

Herr Dr. Lang in London hat die Krystalle des amidochrysanissauren Ammoniaks einer krystallographischen Untersuchung unterzogen und fand, dafs dieselben dem monoklinoëdrischen System angehören und Combinationen sind eines Prisma (110) und eines Orthodoma (011). Die Krystalle sind nach der Prismenaxe verlängert, wie es die Figur 4 auf Tafel I. andeutet. Die krystallographischen Elemente sind :

a : b : c = 1,0730 : 1 : 1,1809
ac = 102°28'

und die daraus folgenden berechneten Winkel verglichen mit den beobachteten :

	Berechnet	Gefunden
$1\bar{1}0 : 110$	—	92°40'
$110 : 1\bar{1}0$	87°20'	87°28'
110 : 011	—	49°58'
$1\bar{1}0 : 011$	63°28'	—
$\bar{1}10 : 011$	116°32'	116°45'
011 : 011	—	98°8'

Das *Kali*salz erhält man durch Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Kali mit einer Lösung von Amidochrysanissäure. Beim Concentriren der Flüssigkeit scheiden sich schöne rothe Nadeln des Kalisalzes aus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie scheinen Krystallwasser zu enthalten.

Das *Baryt*salz scheidet sich beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und von Chlorbaryum aus. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt bildet es verfilzte kleine Nadeln von rother Farbe.

Die Lösungen der schweren Metalloxyde erzeugen fast sämmtlich in der Lösung des Ammoniaksalzes Niederschläge.

Bleisalze fällen letztere orange, *Quecksilber*salze gelb, *Kobalt*salze braun und *Silbersalze* orange.

Azoamidochrysanissäure. — Leitet man in die kalt gesättigte alkoholische Lösung der Amidochrysanissäure einen Strom salpetriger Säure, so wird letztere rasch absorbirt und nach kurzer Zeit scheidet sich ein messinggelber, krystallinischer Körper aus, der in heifsem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich ist.

Die Analyse der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirten, nachher bei 100° getrockneten Substanz führte zur Formel $\text{Є}_7H_4N_2(N\Theta_2)_2$.

0,1630 Grm. gaben 0,2412 CO_2 und 0,0380 HO.

	Berechnet		Gefunden
Є_7	84	40,4	40,3
H_4	4	1,9	2,5
N_4	56	26,9	—
Θ_4	64	30,8	—
	208	100,0.	

Die Bildung dieses Körpers erfolgt nach der Gleichung:

$$\text{Є}_7H_5(NH_2)(N\Theta_2)_2 + NH\Theta_2 = \text{Є}_7H_4N_2(N\Theta_2)_2 + 2\,H_2\Theta.$$

Dieser Körper zeigt gegen Säuren eine grofse Beständigkeit, er läfst sich mit Säuren ohne Zersetzung kochen. Der in der Hitze in letzteren gelöste Theil scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Beim Erhitzen an der Luft schmilzt er und verbrennt dann ohne Verpuffen.

Erwärmt man Azoamidochrysanissäure mit verdünntem Ammoniak, so löst sie sich mit rother Farbe unter Entbindung von Stickstoff darin auf. Säuren fällen aus der ammoniakalischen Flüssigkeit einen blafsgelben Körper, der in heifsem Alkohol leicht, in heifsem Wasser wenig löslich ist. Aus letzterem umkrystallisirt stellt er glänzende gelbe Blättchen dar.

1) 0,2440 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3678 CO_2 und 0,0585 HO.

2) 0,2810 Grm. gaben 50 CC. N bei 8° und 750,3 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_{14}	168	41,3	41,1	—
H_{10}	10	2,5	2,8	—
N_6	84	20,7	—	21,2
O_9	144	35,5	—	—
	406	100,0.		

Die Bildung des neuen Körpers geschieht also nach der Gleichung :

$$2\,C_7H_4N_2(NO_2)_2 + H_2O = C_{14}H_{10}N_2(NO_2)_4O + 2\,N.$$

Abweichend vom Verhalten des Diazodinitrophenols, mit dem unsere Azoamidochrysanissäure sonst viel Aehnlichkeit besitzt, scheidet letztere bei der Einwirkung der Alkalien nur die Hälfte des freien Stickstoffs aus. Der neue Körper kann daher betrachtet werden als eine Verbindung von noch unveränderter Azosäure mit einem Körper von der Zusammensetzung des Dinitranisols :

$$C_{14}H_{10}N_6O_9 = C_7H_4(NO_2)_2N_2 + C_7H_6(NO_2)_2O$$

und man würde demnach schliefslich doch aus der Chrysanissäure in die Reihe des Anisols oder eines Isomeren des letzteren gelangen.

Die letzteren Derivate der Amidochrysanissäure konnten nur mit geringen Mengen Material dargestellt werden und machen daher eine weitere Untersuchung des Gegenstandes wünschenswerth.

Laboratorium in Göttingen, März 1863.

Notiz über Trinitrotoluol;

von Dr. *J. Wilbrand.*

Die vorstehende Untersuchung hatte ergeben, dafs Chrysanissäure isomer sei mit dem noch unbekannten Trinitrotoluol. Diefs veranlafste mich, die Darstellung dieses Körpers zu versuchen, da möglicherweise beide Körper identisch sein konnten.

Die Darstellung des Trinitrotoluols gelang sehr leicht, als Toluol mit einer Mischung von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure einige Tage lang in gelindem Sieden unterhalten wurde. Das Säuregemisch wurde mit Wasser versetzt und der erhaltene Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser und. Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt.

1) 0,2360 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3185 CO_2 und 0,0529 HO.

2) 0,2397 Grm. gaben 30,3 CC. N bei 8,5^0 und 762 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
$Є_7$	84	37,0	36,8	—
H_5	5	2,2	2,4	—
N_3	42	18,5	—	19,3
$Θ_6$	96	42,3	—	—
	227	100,0.		

Trinitrotoluol krystallisirt in weifsen, glänzenden Nadeln, die sich äufserlich kaum von Dinitrotoluol unterscheiden lassen. Es schmilzt bei etwa 82^0 und ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem sehr wenig löslich. In Aether löst es sich leicht. Der Mangel aller sauren Eigenschaften, die völlige Unlöslichkeit in Wasser unterscheiden diesen Körper hin-

länglich von Chrysanissäure. Kochende Alkalien greifen Trinitrotoluol weit leichter an als Dinitrotoluol. Aus der tiefrothen alkalischen Lösung fällen Säuren dunkle Flocken.

Laboratorium in Göttingen, März 1863.

Ueber die Reduction der salicyligen Säure zu Saligenin;

von *A. Reinecke* und *F. Beilstein.*

Die salicylige Säure weicht in manchen Eigenschaften von den eigentlichen Aldehyden ab, und es war daher interessant, ihr Verhalten gegen reducirende Substanzen zu untersuchen. Zu dem Ende wurde salicylige Säure mit etwas Wasser übergossen und mit Natriumamalgam versetzt. Das Natrium löste sich mit Leichtigkeit auf, ohne dafs eine Spur einer Wasserstoffentwickelung wahrgenommen werden konnte. Nach einigen Tagen machte sich aber letztere bemerklich und in der alkalischen Flüssigkeit konnte keine salicylige Säure mehr nachgewiesen werden. Die Flüssigkeit wurde daher mit Schwefelsäure genau neutralisirt und nach dem Filtriren im Wasserbade verdunstet. Es schieden sich weifse Blättchen ab, die durch Lösen in Alkohol von beigemengtem Glaubersalz befreit wurden. Die alkoholische Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt lieferte ein Product, welches in allen Eigenschaften mit dem *Saligenin* übereinstimmte.

Der Körper löste sich leicht in siedendem Wasser, die Lösung gestand beim Erkalten zur festen Masse. Die wässerige Lösung färbte Fe_2Cl_3 tief blau. Längere Zeit in einem

Becherglase auf 100° erhitzt sublimirten glänzende, zarte, irisirende Blättchen. Phosphorsuperchlorid wirkte heftig ein unter Abscheidung eines rothen Harzes. Der Körper schmolz unter 100° und besafs den Geruch des reinen Saligenins. Demnach kann es keinem Zweifel unterworfen sein, dafs dieser Körper vollkommen identisch ist mit dem durch Zerlegen des Salicins erhaltenen Saligenin.

Er wurde zum Ueberflufs noch analysirt :

0,3251 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,8007 CO_2 und 0,1847 HO.

	Berechnet		Gefunden
$Є_7$	84	67,7	67,2
H_8	8	6,5	6,3
$Θ_2$	32	25,8	—
	124	100,0.	

Seine Bildung erklärt sich durch die Gleichung :

$$Є_7H_6Θ_2 + H_2 = Є_7H_8Θ_2.$$

Betrachtet man Saligenin als den Alkohol der Salicylsäure, so schliefst sich obige Reaction an die schon bekannten Fälle von Reduction der Aldehyde an.

Laboratorium in Göttingen, Juni 1863.

Ueber Polysulfurete und ein neues Sulfosalz des Kupfers;

von Dr. *Hermann Peltzer.*

(Fortsetzung von Bd. CXXVI, 351 dieser Annalen.)

1. Die Löslichkeit des Schwefelkupfers in gewöhnlichem Mehrfach-Schwefelammonium ist bedingt durch die Bildung

eines Sulfosalzes aus Mehrfach-Schwefelkupfer mit Einfach-Schwefelammonium, welches in der Kälte und unter reducirenden Einflüssen leicht entsteht, bei erhöhter Temperatur aber nicht bestehen kann. Es haben auch schon längst H. Rose und Rammelsberg (Poggend. Ann. XLII) angegeben, dafs Schwefelammonium beim Kochen gar kein Kupfer auflöse. Dafs übrigens Schwefelungsstufen des Kupfers von den Schwefelungsstufen des Ammoniaks reichlich und vollständig gelöst werden können, ist meines Wissens eine ganz neue Thatsache, zu welcher ich auf einem Umwege gelangt bin. In meiner oben angeführten Abhandlung ist angegeben, dafs man durch Versetzen einer essigsauren Lösung des Salzes : $[Cu_2O . S_2O_2 + CuO . S_2O_2 + 2(NaO . S_2O_2) + 2NH_3]$ mit Weingeist ein anfangs weifses, dann gelbes Salz erhalte, dessen ammoniakalische Lösung durch viel NH_4S_x *) nicht gefällt werde; mit wenig NH_4S_x entstehe ein brauner Niederschlag, der sich im Ueberschusse mit braungelber Farbe löse. Es ist dieser Niederschlag ein Mehrfach-Schwefelkupfer, aber nicht die einzige Schwefelungsstufe des Kupfers, welche sich bildet. Versetzt man nämlich die Lösung des gelben Salzes in Ammon mit wenig NH_4S_x, so entsteht ein brauner Niederschlag; filtrirt man diesen ab und fällt das noch gefärbte Filtrat wiederum mit wenig NH_4S_x, so entsteht ein schwerer gelber Niederschlag, der von oben nach unten allmälig braun wird, und so kann man verschiedene Niederschläge je nach der Schwefelung des angewandten Reagens erhalten. Diese Niederschläge sind nicht zu verwechseln mit den davon ganz verschiedenen Oxysulfureten von Maumené und Pelouze (Journ. f. pract. Chem. XL, 104; Berzel. Jahresber. XXVI, 107); vielleicht könnte der von Parkmann (Chem. Centr.

---

*) NH_4S_x bezeichne kurzweg eine höhere Schwefelungstufe enthaltendes Schwefelammonium.

1862, 811) erhaltene Körper, welchem er die von ihm selbst nicht approbirte Formel : $CuOS_3$ gegeben hat, den braunen Niederschlag enthalten haben. Sie characterisiren sich ziemlich als die Schwefelverbindungen, welche schon Berzelius in seinem Lehrbuche angeführt hat (fünfte Auflage, Bd. II, 565), die aber in den meisten anderen Lehrbüchern nicht erwähnt werden; es ist defshalb wohl nicht überflüssig, das, was Berzelius dort sagt, an diesem Orte zu citiren : „Wenn man die Auflösung des 2-3-4-5 fach Schwefelkalium mit einem Kupfersalze mischt, so entsteht ein leberbrauner Niederschlag, welcher mit kochendheifsem Wasser gewaschen werden kann, ohne verändert zu werden, und welcher beim Trocknen schwarz wird. In noch nassem Zustande ist diese Verbindung mit einer gelbbraunen Farbe in kohlensauren Alkalien auflöslich. Die Zusammensetzung hängt vom Schwefelgehalt im Schwefelkalium ab, und das Kupfer kann darin mit 2, 3 bis 5 At. Schwefel verbunden sein, ohne dafs [?] diefs auf die äufseren Eigenschaften der Verbindung einen bemerklichen Einflufs hat".

H. Schiff (diese Annalen CXV, 68) erhielt ebenfalls bei der Darstellung der Polysulfurete der Schwermetalle durch Zugiefsen von verdünnten Metallsalzlösungen zu verdünnten Lösungen der Sulfurete der Alkalien, je nach der Concentration der angewandten Kupferlösung, schmutziggelbe bis hellbraune Niederschläge, die einen Theil des Schwefels bald abgaben, ohne die Farbe wesentlich zu ändern. Er zog auch den Schlufs, dafs ein beständigeres Polysulfuret des Kupfers existire; konnte aber einen Niederschlag von constanter Zusammensetzung nicht erhalten.

Aus der Analyse des später zu besprechenden rothen Sulfosalzes des Kupfers scheint aber die Existenz eines Mehrfach-Schwefelkupfers hervorzugehen, welches in 100 Theilen aus

Cu	39,77
S	60,23
	100,00

besteht und welchem die Formel CuS_3 zukommt.

Dafs es aber noch andere, bestimmt characterisirte Schwefelungsstufen des Kupfers giebt, dürfte durch folgende Reactionen angezeigt werden. Tröpfelt man eine verdünnte ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol in eine concentrirte Lösung von NH_4S_x (welches immer auch unterschwefligsaures Salz enthält), so lösen sich die entstehenden Niederschläge bis zu einem bestimmten Grade der Concentration im Ueberschusse des NH_4S_x. Die Farbe dieser Niederschläge ist aber characteristisch und tritt so bestimmt auf, dafs sie als etwas Wesentliches, durch die Constitution Bedingtes, zu betrachten ist. Ich erhielt nämlich zuerst einen hellbraunen, dann einen gelben, orangefarbigen, und endlich einen grünschillernden, bronzefarbigen Niederschlag, der unter der Loupe fast ganz als eine homogene Masse erschien; dieser wich zuletzt wieder einem braunen Niederschlage.

Fasse ich dieses mit dem Früheren zusammen, so komme ich dazu, drei neue Schwefelungsstufen des Kupfers als kaum zweifelhaft anzunehmen :

1) Schwefelkupfer braun, (CuS_3)
2) „ gelb, (?)
3) „ grün. (?)

Was das Verhalten anderer Metallsalzlösungen gegen NH_4S_x bei Gegenwart von unterschwefliger Säure betrifft, so theile ich Folgendes mit :

Nickellösung, mit Ammoniak und unterschwefligsaurem Natron versetzt, gab mit NH_4S_x einen braunschwarzen Niederschlag, der sich reichlich im Ueberschusse des Fällungsmittels löste; — eine *Kobaltlösung* verhielt sich ebenso; — essigsaures *Zinkoxyd* gab einen gelben, im Ueberschusse

leicht löslichen Niederschlag (ZnS_5; Schiff a. a. O.) — ebenso *Cadmiumoxyd*; — *Manganchlorür* gab einen hellen, ziemlich löslichen Niederschlag; — salpetersaures *Silberoxyd* einen braunen Niederschlag, der sich etwas mit tiefbrauner Farbe löste; — *Quecksilberoxydul-* und Quecksilberoxydsalz gaben schwarzbraune Niederschläge, von denen der erste leicht löslich war.

Es ist hierbei gar nicht einmal erforderlich, klare Salzlösungen zu nehmen, denn selbst Niederschlag enthaltende Flüssigkeiten geben dieselben Reactionen. Die Lösungen wurden so lange in NH_4S_x gegossen, bis ein permanenter Niederschlag entstand, darauf abfiltrirt und vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt; es schieden sich nach einiger Zeit aber nur die Schwefelniederschläge wieder aus.

Das zu all diesen Versuchen von mir benutzte NH_4S_x war einfach nach Berzelius' Vorschrift durch Kochen des Einfach-Schwefelammoniums mit Schwefel bereitet; dann liefs ich es einen halben Tag mindestens stehen, bis sich die gröfste Menge des im Ueberschusse gelösten Schwefels wieder abgeschieden hatte.

2. Das *rothe Sulfosalz* des Kupfers krystallisirt aus der Auflösung des früher beschriebenen gelben oder blauen Salzes in NH_4S_x; letzteres Salz löst sich vollständig, nachdem es zuerst eine braune und dann schwarze Farbe angenommen hat. Vor oxydirenden Einflüssen geschützt krystallisirt das Sulfosalz bald aus der Lösung in kleinen, granatrothen, concentrisch gruppirten Nadeln; amorph fällt es sogleich als ein zinnoberrothes Pulver bei starkem Schütteln der Lösung; Reiben an den Wänden des Gefäfses mit einem Glasstabe befördert ebenfalls die Ausscheidung, es scheidet sich aber zugleich auch Schwefel aus dem Schwefelammonium ab.

Das Salz ist sehr wenig beständig, es wird rasch braun unter Verlust von Schwefelammonium und endlich schwarz; feucht der Luft dargeboten oxydirt es sich auch rasch.

Eine andere Darstellungsweise ist die directe aus Kupfervitriol. Man versetzt eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol mit Ammon im Ueberschusse und läfst sie in NH_4S_x so lange, bis ein permanenter Niederschlag entsteht, eintröpfeln, filtrirt in einen Kolben der bis oben angefüllt werden mufs, und verkorkt denselben. Nach ein bis zwei Tagen hat sich in diesem Falle rothes Salz mit nur wenig Schwefel abgeschieden. Die kaum zu vermeidende Abscheidung von Schwefel ist sehr störend und macht die Resultate der Analysen äufserst schwankend. Der Schwefel läfst sich auch nicht gut entfernen, z. B. durch Schwefelkohlenstoff, weil sich das Salz bei der Behandlung mit demselben zersetzt. Wenn man es durch Pressen zwischen Fliefspapier von dem anhängenden Schwefelammonium und von der Feuchtigkeit befreien will, wird es bald braun unter Verlust von Schwefelammonium, behält aber häufig die krystallinische Structur noch bei; es läfst sich dann wieder regeneriren durch Ueberleiten von trockenem Schwefelammonium (entwickelt durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von Salmiak mit Schwefelnatrium), und nimmt wiederum unter merkbarer Wärmeentwickelung eine hochrothe Farbe an; es ist deshalb dienlich, das Glasrohr etwas abzukühlen, weil leicht in Folge der freiwerdenden Wärme ein Theil wieder zersetzt und zu schwarzem Schwefelkupfer wird.

Das rothe Salz entwickelt, mit Kalihydrat erhitzt, Ammoniak; wird es mit Kalilauge erwärmt, so entsteht Schwefelkalium, welches ein ähnliches Salz mit der Schwefelungsstufe des Kupfers zu bilden scheint, in sofern es dieselbe mit rothbrauner Farbe etwas löst; bei weiterem Erwärmen fällt schwarzes Schwefelkupfer; aus der Lösung in Kali fällen

verdünnte Säuren braunes Schwefelkupfer, das wie ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat aussieht. Es ist dieses Verhalten des Kupfers gegen Schwefelkalium bei der Analyse zu beachten und demnach seine Fällung durch Schwefelkalium ebenfalls bei erhöhter Temperatur vorzunehmen. Ammoniak löst das rothe Salz etwas, ebenso kohlensaures Natron mit gelblicher Farbe, ebenso absoluter Alkohol, wahrscheinlich unter theilweiser Zersetzung; Aether löst es nicht. Verdünnte Säuren zersetzen das Salz unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung und Fällung von rothbraunem bis braunschwarzem Schwefelkupfer, *eine Fällung von Schwefel läfst sich hierbei nicht wahrnehmen.* Beim Erhitzen im Glasrohr giebt es Schwefelammonium und dann Schwefel ab.

Die Analyse giebt, wie gesagt, sehr schwankende Resultate, weil das Salz sich nicht leicht frei von beigemengtem Schwefel darstellen läfst.

Rothes Salz, welches ich im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen versuchte, wurde braun und zersetzte sich; es gab bei der Analyse :

56,51 pC. Schwefel
27,82 pC. Kupfer
4,91 pC. Ammonium.

Nach Abzug des Schwefels für Ammonium stehen die Mengen von Kupfer und Schwefel im Aequivalentverhältnisse = 1 : 3,7.

Eine neue Menge Salz, zwischen Fliefspapier geprefst und regenerirt, gab :

59,74 pC. Schwefel
27,64 pC. Kupfer
10,16 pC. Ammonium.

Nach Abzug des Schwefels für Ammonium stehen die Mengen von Kupfer und Schwefel im Aequivalentverhältnifs = 1 : 3,63.

Eine dritte Analyse mit ziemlich reinem, regenerirtem Salze gab :

58,09 pC. Schwefel
30,59 pC. Kupfer
9,04 pC. Ammonium.

(0,9027 Grm. Substanz, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, gaben 0,7280 Grm. CuS_x, wovon 0,1945 Grm. im Wasserstoffstrome erhitzt 0,0924 Grm. Cu_2S gaben. Aus derselben Menge Substanz wurden 1,0136 Grm. NH_4Cl_3Pt erhalten = 17,08 pC. NH_4S.)

Die Aequivalentquotienten verhalten sich wie 7,23 : 1,92 : 1.

Nach Abzug des Schwefels für Ammonium stehen die Mengen von Kupfer und Schwefel im Aequivalentverhältnisse = 1 : 3,24. Hiernach wäre die Formel $Cu_2S_7NH_4$ = $2(CuS_3) . NH_4S$ sehr wahrscheinlich.

Auf wasserfreie Substanz = 100 :

	a) Gefunden	b) Nach Abzug des überschüssigen Schwefels	c) Nach der Formel
S	59,44	57,92	57,92
Cu	31,30	32,53	32,78
NH_4	9,25	9,55	9,30
	99,99	100,00	100,00.

3. Schliefslich komme ich noch einmal auf das blaue Salz von der empirischen Formel :

$$[Cu_2O . S_2O_2 + CuO . S_2O_2 + 2 (NaO . S_2O_2) + 2 NH_3]$$

zurück. Eine neue Analyse mit möglichst reinem Salze gab die Zusammensetzung von 100 Theilen :

Cu_3O_2	27,40
NaO	15,32
NH_3	9,71
S_2O_2 *)	47,57
	100,00.

*) Als Rest bestimmt.

Da die Krystalle immer Ammoniak in nicht chemischer Verbindung zurückhalten (weshalb das Salz bei längerem Aufbewahren und beim Pulvern nach Ammoniak riecht), so fällt die Bestimmung desselben zu hoch aus. Reducirt man aber die gefundene Menge Ammoniak auf die aus der Formel berechnete, so giebt die Berechnung der Mengen der anderen Bestandtheile folgende, wie man sieht, mit den aus der Formel abgeleiteten Zahlen sehr gut stimmende Resultate :

	a) Gefunden	b) Nach der Formel
Cu_8O_2	27,76	27,85
NaO	15,52	15,53
NH_8	8,52	8,52
S_2O_2	48,19	48,10
	100,00	100,00.

Folgen noch einige Reactionen des blauen Salzes :

In der essigsauren Lösung entsteht durch unterchlorigsaures Natron nach einiger Zeit ein schwerer weifser Niederschlag, welcher ein Kupferoxydulsalz ist, das Tetrathionsäure enthält.

Durch Ferrocyankalium erhält man einen Rosa-Niederschlag, welcher wohl nur durch die Mischung des braunen Ferrocyankupfers mit dem weifsen, in Oxydulsalzlösungen entstehenden Niederschlage gebildet wird.

Aus der Lösung des blauen Salzes in concentrirter Essigsäure schlagen Eisenfeile und ebenso Zink unter Wasserstoffentwickelung metallisches Kupfer nieder, bald entsteht aber eine weitergehende Zersetzung der neuen Lösung.

Mit concentrirter Höllensteinlösung entsteht eine graue Fällung, die wieder verschwindet, darauf ein grüner Niederschlag, der in Ammon mit blauer Farbe löslich ist, sich leicht unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt und beim Trocknen Metallglanz annimmt. Kupferoxyd, Silber, unterschweflige Säure habe ich darin nachgewiesen. Es scheinen

hier Fe, Zn, Ag an die Stelle von Cu_2 zu treten; so läfst sich z. B. auch aus eisenhaltigem Kupfervitriol das blaue Salz eisenhaltig darstellen, ohne eine wesentliche Aenderung seiner Eigenschaften zu erleiden.

Das Ammoniak scheint in diesem Salze, wie bei mehreren Salzen der unterschwefligen Säure, passiv in die Verbindung eingetreten zu sein und ähnlich wie Wasser zu fungiren, eine Ansicht, die bekanntlich Claus bei Gelegenheit der Platinbasen *) u. s. w. mit Glück aufgestellt hat.

Cöln, im Mai 1863.

Ueber das Zerfallen des Salmiaks in Ammoniak und Salzsäure beim Kochen seiner wässerigen Lösung;

von *Rudolph Fittig.*

Bei analytischen Arbeiten, die theils von mir selbst, theils unter meiner Leitung im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, hatte ich wiederholt die Beobachtung gemacht, dafs die Trennung der Thonerde von Kalk und Magnesia nach der Methode von Rose nicht vollständig gelingt, wenn die mit Salmiak und überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung länger gekocht wird, als zur Austreibung des freien Ammoniaks nöthig ist. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zeigt dann eine ziemlich stark saure Reaction und giebt auf Zusatz von Ammoniak wieder einen geringen Niederschlag von Thonerde.

---

*) Vgl. Knop, Handb. der chem. Methoden, S. 376.

Diese auffallende Erscheinung liefs sich nach meiner Ansicht nicht anders, als durch ein Zerfallen des Salmiaks in seine beiden Bestandtheile und eine Verflüchtigung des leichter flüchtigen Ammoniaks erklären, und in der That zeigte eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Salmiaklösung nach längerem Kochen ebenfalls stark saure Reaction.

Der Versuch wurde nun so abgeändert, dafs das Destillat einer verdünnten, schwach sauer reagirenden Salmiaklösung aufgefangen wurde. Wenn eine Zersetzung des Salmiaks stattgefunden hatte, mufste in diesem Destillate sich freies Ammoniak nachweisen lassen, und wirklich wurde stark rothe Lackmustinctur, zu dem Destillate gesetzt, auf der Stelle intensiv blau, während die zurückgebliebene Lösung eine weit stärkere saure Reaction als vorher zeigte.

Der Versuch wurde darauf in derselben Weise viele Male mit verschiedenen Salmiaksorten wiederholt und das Resultat war immer dasselbe, gleichgültig, ob krystallisirter oder sublimirter Salmiak angewandt wurde.

Um über die Quantität des entweichenden Ammoniaks und der zurückbleibenden freien Säure Aufschlufs zu erhalten, benutzte ich eine titrirte Salzsäure, welche im CC. 0,0014569 Grm. ClH enthielt, und eine Natronlauge, von der 11 CC. durch 10 CC. der obigen Salzsäure genau neutralisirt wurden.

Da der käuflige Salmiak mit anderen organischen Basen verunreinigt sein und darin möglicherweise die Ursache der merkwürdigen Erscheinung liegen konnte, so wurde zu den folgenden Versuchen nur solcher Salmiak angewandt, den ich mir selbst durch Vermischen einer chemisch reinen Ammoniakflüssigkeit mit chemisch reiner Salzsäure *bis zur stark sauren Reaction* dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus destillirtem Wasser gereinigt hatte.

Nachdem ich mich von der absoluten Reinheit des destillirten Wassers und durch einen directen Versuch auch davon

überzeugt hatte, dafs dasselbe bei der Destillation in demselben Apparate, der zu den folgenden Versuchen benutzt wurde, kein auf Lackmustinctur reagirendes Destillat gab, wurden 10 Grm. Salmiak in 400 CC. Wasser in einem gewöhnlichen Kolben aufgelöst. Diese Lösung zeigte mit Lackmustinctur geprüft eine schwach *saure* Reaction. Der Kolben wurde darauf mit einem kleinen absolut reinen Liebig'schen Kühler auf die Weise verbunden, dafs die Dämpfe, aufser mit dem Caoutchoucpfropfen des Kolbens, nur mit Glas in Berührung kommen konnten. Bei der Destillation wurden je 30 CC. aufgefangen und mit der obigen Salzsäure titrirt. Um endlich jeden durch die blaue Farbe der Lackmustinctur möglichen Fehler auszuschliefsen, wurde nur solche benutzt, die vorher mit etwas Säure geröthet war. Die ersten 30 CC. des Destillats erforderten 1,3 CC. Salzsäure bis zum Verschwinden der blauen Farbe, die zweiten 1,1 CC., die dritten 0,7 CC., die vierten 0,7 CC., die fünften ebenfalls 0,7 CC.

Jetzt wurde der Versuch unterbrochen und von der im Kolben zurückgebliebenen Lösung 30 CC. herausgenommen und mit der obigen Natronlauge titrirt. Es wurden bei Anwendung blauer Lackmustinctur 2,1 CC. Natronlauge verbraucht.

Die Destillation wurde darauf fortgesetzt, bis nur noch etwa 50 bis 60 CC. Flüssigkeit im Kolben waren. Bei nacheinander aufgefangenen 30 CC. wurden verbraucht 0,6 CC., 0,6 CC., 0,5 CC., 0,4 CC. und 0,4 CC. Salzsäure.

Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit war sehr sauer und nach dem Zusatz von blauer Lackmustinctur waren 6,1 CC. der Natronlauge erforderlich, um sie zu neutralisiren.

Bei der Destillation waren von Zeit zu Zeit besondere Proben aufgefangen, zur Prüfung auf Chlor. Alle Destillate waren chlorfrei und nur ganz zuletzt zeigte sich eine äufserst geringe Spur.

Zur Neutralisation der untersuchten einzelnen Destillate waren also im Ganzen 7 CC. oder 0,0101983 Grm. ClH erforderlich gewesen. Durch diese werden aber 0,004816 Grm. NH_3 angezeigt.

Zur Neutralisation der rückständigen sauren Flüssigkeit waren im Ganzen 8,2 CC. Natronlauge verbraucht, welche 0,01063537 Grm. freie Salzsäure anzeigen.

Bei einem zweiten auf dieselbe Weise ausgeführten Versuche wurde 1 Grm. Salmiak in 400 CC. Wasser gelöst und dreimal je 100 CC. abdestillirt.

Zur Neutralisation derselben wurden 1,2 CC., 0,9 CC. und 0,5 CC. Salzsäure verbraucht. Es hatten sich danach 0,00179 Grm. Ammoniak, d. i. mehr als $^1/_2$ Procent des im angewandten Salmiak enthaltenen Ammoniaks verflüchtigt.

Die im Kolben zurückgebliebenen 100 CC. erforderten zur Neutralisation 3,7 CC. Natronlauge.

Ich glaube, dafs diese Versuche, die mit Anwendung aller nur möglichen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt sind, keinen Zweifel daran mehr übrig lassen können, dafs der Salmiak schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt wird.

Die obigen Zahlen zeigen zugleich, dafs die Verflüchtigung von freiem Ammoniak mit der Dauer des Versuches oder vielmehr mit der Anhäufung freier Salzsäure in der siedenden Flüssigkeit continuirlich abnimmt. Es läfst sich nicht wohl annehmen, dafs die gebildete Salzsäure hindernd auf das Zerfallen des Salmiaks einwirken sollte; ich glaube vielmehr, dafs diese Erscheinung sich nur erklären läfst, wenn man annimmt, dafs sich aus der siedenden Flüssigkeit gleichzeitig Salzsäure und Ammoniak, aber nach der Flüssigkeit beider Körper in ungleicher Menge verflüchtigen. Im oberen Theile des Kolbens wird dann die Salzsäure einen Theil des Ammoniaks binden und nur der überschüssige

Theil desselben destillirt mit den Wasserdämpfen über. Damit steht auch die Thatsache im Einklange, dafs die Destillate chlorfrei sind.

Diese Versuche scheinen mir viel evidenter für das Zerfallen des Salmiaks in höherer Temperatur zu sprechen, als die kürzlich von Pebal ausgeführten, besonders da hier keine Diffusion stattfindet und somit der Einwurf, der in neuester Zeit gegen jene Versuche gemacht ist, vollständig wegfällt.

Göttingen, den 5. Juli 1863.

Zur Lehre von den specifischen Volumen flüssiger Verbindungen;

von *Hermann Kopp.*

Meine Untersuchungen über die specifischen Volume flüssiger Verbindungen *) haben für eine grofse Zahl von Fällen nachgewiesen, dafs Gleichheit der specifischen Volume (bei den Siedepunkten der betreffenden Substanzen) statthat bei isomeren Verbindungen, oder bei solchen, deren eine im Vergleich zu der anderen in ihrer Formel n Ͼ mehr und 2 n H weniger enthält; und ferner, dafs die specifischen Volume von Verbindungen, deren Formeln um n $ϾH_2$ differiren, um n . 22 verschieden sind.

Das Statthaben dieser Regelmäfsigkeiten ist nicht auf analoge oder mit demselben chemischen Character begabte Verbindungen beschränkt. Dafs einer Differenz der Formeln

*) Diese Annalen XCVI, 153, 303; C, 19.

um $n\,CH_2$ eine Differenz der specifischen Volume um $n\,.\,22$ entspricht, zeigt sich nicht blofs für homologe Verbindungen, sondern auch für Substanzen von so verschiedenem chemischem Character, wie für Aldehyd C_2H_4O und Aceton C_3H_6O, oder für Alkohol C_2H_6O und Aethyläther $C_4H_{10}O$ u. a. Gleichheit der specifischen Volume hat nicht blofs statt für isomere Verbindungen von gleichem chemischem Character, wie z. B. für Amyl und Butyl-Caproyl $C_{10}H_{22}$ oder für essigsaures Methyl und ameisensaures Aethyl $C_3H_6O_2$ u. a., sondern auch für Verbindungen von so verschiedenem chemischem Character wie Essigsäure und ameisensaures Methyl $C_2H_4O_2$ oder Aethyläther und Butylalkohol $C_4H_{10}O$ u. a. Endlich existirt Gleichheit der specifischen Volume bei solchen Substanzen, deren Formeln um $+\,n\,C$ und $-\,2\,n\,H$ verschieden sind, nicht blofs für Verbindungen von gleichem chemischem Character, wie für Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$ und Benzoësäure $C_7H_6O_2$, oder für benzoësaures Methyl $C_8H_8O_2$ und buttersaures Aethyl $C_6H_{12}O_2$, oder für benzoësaures Benzyl $C_{14}H_{12}O_2$ und valeriansaures Amyl $C_{10}H_{20}O_2$, oder für Anilin C_6H_7N und Butylamin $C_4H_{11}N$, oder für Benzonitril C_7H_5N und Valeronitril C_5H_9N u. s. w. — sondern auch für Verbindungen von ganz verschiedenem chemischem Character, wie z. B. für Phenol C_6H_6O und Aethyläther $C_4H_{10}O$ oder für Cymol $C_{10}H_{14}$ und Butyl C_8H_{18} u. a.

Und doch ist das Statthaben dieser Regelmäfsigkeiten kein ganz allgemeines. Ich habe diefs namentlich für stickstoffhaltige Verbindungen dargethan. Die specifischen Volume des Anilins und des Butylamins sind unter sich gleich, $= 106{,}8$; die specifischen Volume des Benzonitrils und des Valeronitrils sind auch unter sich gleich, $= 121{,}5$. Aber die Gleichheit der specifischen Volume findet nicht statt für Anilin C_6H_7N und Valeronitril C_5H_9N oder für Benzonitril C_7H_5N und Butylamin $C_4H_{11}N$, obgleich auch für jedes Paar

dieser Verbindungen die Formeln um + n G und — 2n H verschieden sind.

Die Regelmäfsigkeiten in den specifischen Volumen, an welche ich oben erinnerte, finden somit keineswegs immer dann statt, wenn die empirischen Formeln der Verbindungen es vermuthen lassen könnten. Die Verbindungen, welche man als Nitrile oder Cyanverbindungen von Alkoholradicalen bezeichnet, und die gewöhnlich als zusammengesetzte oder substituirte Ammoniake benannten Verbindungen gehören, was die Regelmäfsigkeiten in den specifischen Volumen betrifft, zwei verschiedenen Gruppen an. Vergleicht man Verbindungen aus den verschiedenen Gruppen, so findet man die Regelmäfsigkeiten nicht mehr, die sich bei der Vergleichung von Verbindungen aus einer und derselben Gruppe zeigen.

Die Betrachtung der specifischen Volume führt also dazu, die flüssigen Verbindungen in gewisse Gruppen zu theilen; bei dieser Eintheilung ist jede Gruppe dadurch characterisirt, dafs die ihr zugehörigen Glieder unter sich verglichen jene Regelmäfsigkeiten zeigen, und jede Gruppe ist dadurch von einer anderen unterschieden, dafs bei der Vergleichung von Verbindungen, welche verschiedenen Gruppen angehören, jene Regelmäfsigkeiten sich nicht zeigen. So viel sich jetzt beurtheilen läfst, scheinen diese verschiedenen Gruppen mit den verschiedenen Typen, welche die Untersuchung des chemischen Verhaltens unterscheiden liefs, zusammenzufallen.

Für die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen hatte ich gleichfalls erkannt, dafs diese Regelmäfsigkeiten für sie nicht in ganz allgemeiner Weise existiren. Es ergab sich*), dafs man gewisse sauerstoffhaltige Verbindungen – Aldehyd oder Aceton z. B. — nicht zur Vergleichung mit gewissen anderen sauerstoffhaltigen

*) Diese Annalen XCII, 18 f.

Verbindungen — Säuren oder Aethern z. B. — zusammenstellen kann. Um einen allgemeinen Ausdruck für die specifischen Volume der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen zu erhalten, mufste ich die Annahme machen, dafs der Sauerstoff mit zwei verschiedenen specifischen Volumen in Verbindungen eingehen kann. Ich habe gezeigt, dafs die specifischen Volume der flüssigen Verbindungen $\mathrm{C}_a\mathrm{H}_b(\mathrm{O})_c\mathrm{O}_d$, für welche ich diese Eigenschaft für die Siedepunkte bestimmen konnte, in befriedigender Weise ausgedrückt sind durch die Formel

$$11 . a + 5{,}5 . b + 12{,}2 . c + 7{,}8 . d,$$

wenn (O) den in einem Radical enthaltenen und O den typischen (aufserhalb eines Radicals stehenden) Sauerstoff bedeutet *). Ich habe die Schlufsfolgerung hervorgehoben, dafs, wenn an dieser Betrachtungsweise Etwas Gegründetes ist, die Gleichheit der specifischen Volume, welche ich für eine so grofse Zahl von isomeren Verbindungen nachgewiesen habe, doch bei gewissen isomeren Substanzen fehlen mufs. Es giebt indessen nicht viele solche, nämlich verschiedenen Typen angehörende isomere Verbindungen, welche sich zur Entscheidung dieser Frage eignen; es ist klar, dafs die fragliche Differenz in den specifischen Volumen sich mit um so weniger Sicherheit nachweisen läfst, je gröfser die specifischen Volume der zu vergleichenden isomeren Substanzen sind, und dafs man also hierfür vorzugsweise Verbindungen von kleinem specifischem Volum in Betracht ziehen mufs. Ich hatte gehofft **), diese Frage durch die experimentale Bestimmung der specifischen Volume des Acetons und des Allylalkohols entscheiden zu können; es berechnet sich nach der oben angeführten Formel das specifische Volum des

*) Diese Annalen XCVI, 179 f.

**) Daselbst C, 33 f.

Acetons $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ CH_3\end{matrix}\right\}$ zu 78,2, das des Allylalkohols $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ zu 73,8. Die experimentalen Bestimmungen haben das specifische Volum das Acetons bei dem Siedepunkt desselben = 77,3 bis 77,6 ergeben, aber ich habe keine Versuche über das specifische Gewicht und die Ausdehnung durch die Wärme, zur Ableitung des specifischen Volums bei dem Siedepunkt, für den Allylalkohol ausführen können, wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung dieser Substanz *).

Die Entscheidung der Frage ist durch die Entdeckung des Aethylenoxyds ermöglicht worden. Diese Substanz ist isomer mit dem Aldehyd, zeigt aber ein chemisches Verhalten, welches sie einem anderen Typus zutheilen läfst. Wenn in der Constitution des Aldehyds und der des Aethylenoxyds etwas in der Art Verschiedenes ist, wie wir es durch die Formeln $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}$ und $C_2H_4\{\Theta$ ausdrücken, und man berechnet nach den S. 196 für die specifischen Volume der Elemente angeführten Zahlen die specifischen Volume der beiden Verbindungen, so findet man, für den Siedepunkt, das specifische Volum des Aldehyds = 56,2, das des Aethylenoxyds = 51,8. Das Aldehyd siedet bei 21°, das Aethylenoxyd bei 13,5°. Die Ausdehnung des Aethylenoxyds durch die Wärme ist noch nicht untersucht, aber man kann wohl ohne merklichen Fehler für kleine Temperaturintervalle annehmen, dafs die Zusammenziehung des Aethylenoxyds und des Aldehyds von ihren Siedepunkten an für gleiche Temperaturerniedrigungen gleich grofs ist. Nach meinen Bestimmungen ist das Volum des Aldehyds, wenn bei seinem Siedepunkt = 1 gesetzt, bei 0° = 0,9658 und bei 7,5° (d. i. 13,5° unter seinem Siedepunkt) = 0,9774. Die specifischen Volume des Aldehyds

---

*) Vgl. diese Annalen CII, 289.

und des Aethylenoxyds berechnen sich also für 0° zu 56,8 × 0,9658 = 54,3 und 51,8 × 0,9774 = 50,6 und die specifischen Gewichte für 0° (da das Atomgewicht beider Substanzen = 44 ist) zu $\frac{44}{54,3}$ = 0,810 für Aldehyd und zu $\frac{44}{50,6}$ = 0,870 für Aethylenoxyd. Diese Zahlen sind so verschieden, dafs über ihre Verschiedenheit unzweifelhaft durch Versuche entschieden werden kann.

Ich hatte diese Betrachtungen an Wurtz mitgetheilt, welcher noch keine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Aethylenoxyds veröffentlicht hatte. Er hat für 0° das specifische Gewicht des Aldehyds und das des Aethylenoxyds bestimmt. Er fand es für Aldehyd = 0,807 (Pierre hatte es = 0,806, ich = 0,801 gefunden; eine Bestimmung Liebig's gab, auf 0° reducirt, 0,813), für Aethylenoxyd = 0,898 (eine vorangehende Bestimmung gab 0,895). Diese Zahlen stimmen in befriedigender Weise mit denjenigen, welche sich aus den vorstehenden Betrachtungen ableiten; sie beweisen, und das ist die Hauptsache, dafs die zwei isomeren Verbindungen, Aldehyd und Aethylenoxyd, *nicht* gleiches specifisches Volum haben.

Die Ansichten der Chemiker gehen bezüglich der Frage aus einander, ob die wahre Constitution der Verbindungen durch die Untersuchung der chemischen Eigenschaften derselben erkannt werden kann. Die den Verbindungen beigelegten s. g. rationellen Formeln werden von den Einen als mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit diese Constitution ausdrückend, von den Anderen als nur ein Mittel zur Verdeutlichung gewisser chemischer Vorgänge abgebend betrachtet. Für die Einen repräsentiren die chemischen Typen die innere Structur der Molecule und erscheint für jede Verbindung nur Beziehung auf Einen Typus als zulässig;

für die Anderen zeigen die typischen Formeln nur die Umsetzungen und Substitutionen an, welche eine Verbindung unter gewissen Umständen erleidet, und für dieselbe Verbindung seien verschiedene typische Formeln zulässig, um das Verhalten der Verbindung unter verschiedenen Umständen zu verdeutlichen. Es läfst sich nicht läugnen, dafs dieselbe Verbindung unter verschiedenen Umständen sich so verschieden verhalten kann, wie wenn sie in chemischer Beziehung — d. i. in Beziehung darauf, wie unter dem Einflufs chemisch wirkender Agentien die in der Verbindung enthaltenen Atome sich bewegen und von Neuem gruppiren — verschiedenen Typen zugehörte; die Untersuchung des chemischen Verhaltens kann wohl eine Ansicht darüber unterstützen aber nicht in unzweifelhafter Weise darüber entscheiden, welche von den verschiedenen s. g. rationellen Formeln, die das chemische Verhalten eines Körpers repräsentiren, der wahre Ausdruck der Structur seines Moleculs und der Gruppirung der in seine Zusammensetzung eingehenden Atome ist. Aber andererseits läfst sich nicht bezweifeln, dafs für eine bestimmte Verbindung, für den Ruhezustand der in ihr enthaltenen Atome und so lange sie existirt, nur Eine Art der Anordnung der Atome und nur Eine rationelle oder typische Formel angenommen werden kann. Das Studium der Eigenschaften, welche eine Verbindung in diesem Ruhezustand der Atome zeigt, d. h. das Studium der physikalischen Eigenschaften verspricht der Untersuchung des chemischen Verhaltens zur Feststellung dieser Formel zu Hülfe zu kommen. Ohne den specifischen Volumen als einem Hülfsmittel, die Constitution einer Verbindung erkennen zu lassen, eine zu grofse Wichtigkeit beilegen zu wollen, glaube ich doch, dafs das Vorstehende eine gewisse Wichtigkeit für die Lösung dieser Frage hat und dafs, was hier besprochen wurde, für die chemische Untersuchung einer Verbindung

eine nützliche Unterstützung abgeben kann. Es ist wahrscheinlich, dafs die Verbindungen, welche unter sich verglichen die oben erwähnten Regelmäfsigkeiten in den specifischen Volumen zeigen oder sich bezüglich ihrer zu Einer Gruppe zusammenstellen, eine analoge Constitution besitzen, und dafs somit die Vergleichung der specifischen Volume dazu beitragen kann, die mit gleicher Structur des Moleculs begabten oder demselben Typus angehörenden Verbindungen erkennen zu lassen.

Ueber die Darstellung des Methylamins aus Blausäure und Wasserstoff;

von *Heinrich Debus.*

(Gelesen vor der Chemical Society zu London.)

Nach Mendius *) verbindet sich Wasserstoff im Statu nascendi mit den Nitrilen und erzeugt die Aminbasen der Alkoholradicale, z. B. mit Blausäure das Methylamin. Die wichtigen Anwendungen, welche sich von der letzteren Base in der practischen Chemie machen lassen, veranlafsten mich nach einer bequemen Darstellungsmethode derselben zu suchen, und vielleicht sind die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen der Mittheilung werth. Man weifs, dafs Platinschwarz die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser veranlafst, und es schien daher nicht unwahrscheinlich, dafs sich unter dem Einflufs dieses Mittels auch

*) Diese Annalen CXXI, 129.



Blausäure und Wasserstoff zu Methylamin vereinigen würden. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Durch eine, in einer tubulirten Retorte befindliche Mischung von 15 Grm. Cyankalium, 15 Grm. Schwefelsäure und 5 Unzen Wasser wurde ein Strom Wasserstoff, und darauf der Reihe nach durch ein leeres Gefäfs, über eine Schicht geschmolzenen Chlorcalciums, ein mit Platinschwarz gefülltes Rohr und endlich durch einen mit verdünnter Salzsäure gefüllten Kaliapparat geleitet. Sobald der mit Blausäure gemischte Wasserstoff mit dem Platinschwarz in Berührung kam, erhitzte sich das letztere so sehr, dafs man einzelne Theile der Röhre kaum mit der Hand berühren konnte, während zugleich dicke weifse Nebel den Apparat zwischen dem Platin und der Säure erfüllten.

Ein Vorversuch hatte ergeben, dafs die Reaction am Leichtesten bei ungefähr 100° eintritt, und es wurde daher die passend gebogene, mit Platinschwarz gefüllte Röhre während der Dauer des Versuchs in ein zu 110° erhitztes Paraffinbad eingesenkt. Auf dem Wege von dem Platin zur Säure condensirten sich ölartige Tropfen, die leicht in der abwärts geneigten Röhre in die Säure abfliefsen konnten. Die Blausäuremischung wurde langsam zum Kochen erhitzt und bis zur Beendigung des Versuchs in gelindem Sieden erhalten.

Nachdem in dieser Weise die Blausäure in Gesellschaft mit Wasserstoff über das erhitzte Platinschwarz gegangen war, wurde die im Kaliapparat enthaltene noch saure Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft. Es hinterblieb ein weifser Rückstand, der sich zum gröfsten Theil in absolutem Alkohol auflöste. Der alkoholische Auszug gab nach dem Verdunsten des Alkohols eine farblose Salzmasse, die sich wie salzsaures Methylamin verhielt. Um die Zusammensetzung dieser Verbindung zu bestimmen, wurde dieselbe in

Wasser gelöst, zu der concentrirten Auflösung Platinchlorid so lange zugefügt als ein Niederschlag entstand, und endlich das Ganze zum Kochen erhitzt. Der gelbe krystallinische Niederschlag löste sich auf und aus der filtrirten Flüssigkeit setzten sich während des Erkaltens kleine, aus prismatischen Krystallen bestehende Warzen ab. Die Mutterlauge gab, nachdem sie durch Verdunsten auf dem Wasserbade concentrirt worden war, eine weitere Menge derselben Krystalle, welche durch die Analyse als chlorwasserstoffsaures Methylamin-Platinchlorid erkannt wurden. Nachdem dieses Salz zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt worden war, wurde es zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,098 Grm. gaben nach dem Glühen 0,041 Grm. Platin.

II. 0,297 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,124 Grm. Platin.

0,1505 Grm. gaben 0,063 Grm. Platin.

0,357 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,0615 Grm. Kohlensäure und 0,0795 Grm. Wasser.

0,6015 Grm. mit Kalk geglüht gaben 1,096 Grm. AgCl und 0,006 Grm. metallisches Silber.

Nach diesen Zahlen berechnen sich für 100 Theile :

	I.	II.	
Kohlenstoff	—	4,70	
Wasserstoff	—	2,47	
Platin	41,83	41,75	41,86
Stickstoff	—	—	
Chlor	—	45,38	

Nach der Formel CH_5N, $HCl + PtCl_2$ berechnen sich folgende Procente :

Kohlenstoff	1	12	5,06
Wasserstoff	6	6	2,53
Platin	1	99	41,49
Stickstoff	1	14	—
Chlor	3	106,5	44,93
		237,5.	

Die Vergleichung der berechneten und gefundenen Zahlen läfst die analysirte Substanz als das Platinsalz des Methylamins erkennen.

Das zur Darstellung dieses Methylamins benutzte Platinschwarz wurde mit Wasser behandelt und der wässerige Auszug auf dem Wasserbade concentrirt. Während des Stehens im Exsiccator setzten sich aus dieser concentrirten Flüssigkeit grofse, bräunlich gefärbte, säulenförmige Krystalle von Methylaminplatincyanür ab. Diese in Wasser leicht löslichen Krystalle hinterliefsen nach dem Glühen an der Luft einen grauen Rückstand von Platin. Um ihre Natur festzustellen wurden sie in Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von neutralem Kupferchlorid gefällt. Der lichtgrüne, sehr voluminöse Niederschlag wurde auf einem Filter mit heifsem Wasser sorgfältig ausgewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat befreite man von dem überschüssigen Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff und liefs die klare, von dem Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit bei 100° verdunsten. Es hinterblieb ein farbloser salzartiger Rückstand von salzsaurem Methylamin. Derselbe zog Wasser mit Begierde aus der Luft an und entwickelte mit Kali Ströme einer wie Ammoniak riechenden Base.

Der getrocknete grüne, Platin und Kupfer enthaltende Niederschlag wurde mit folgenden Resultaten analysirt.

0,818 Grm. gaben nach dem Glühen an der Luft 0,606 Grm. Rückstand; dieser mit Salpetersäure befeuchtet und wieder geglüht wog 0,607 Grm. Zur Entfernung des Kupferoxyds wurde er mit verdünnter Salpetersäure behandelt und aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupferoxyd mit Kali gefällt. Nach der Behandlung mit Salzsäure hinterliefs dasselbe 0,005 Grm. wahrscheinlich von dem Kali herrührende Kieselsäure. Platin konnte in dieser Kupferlösung nicht entdeckt werden.

Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand wurde in Königswasser aufgelöst und das Platin mit Chlorammonium und Alkohol abgeschieden. Das Filtrat von dem Platinsalmiak enthielt noch kleine Mengen Kupfer, die nach der gewöhnlichen Methode bestimmt wurden. Man erhielt in dieser Weise 0,430 Grm. Platin und 0,179 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen :

Summe von Platin und Kupferoxyd	74,20
Platin	52,5
Kupfer	17,34.

Betrachtet man diese Verbindung als Platinkupfercyanür, dann berechnen sich folgende Gehalte an Platin und Kupfer in 100 Theilen Substanz : *

Platin	1	99	54,18
Kupfer	1	31,7	17,35
Cyan	2	52,0	—
		182,7	

und für die Summe des Platins und Kupferoxyds als Glührückstand 75,91 pC.

Die analysirte Verbindung wurde als ein sehr voluminöser, schwer zu reinigender Niederschlag erhalten, so dafs eine genaue Uebereinstimmung der berechneten und gefundenen Zahlen nicht erwartet werden kann. Die Uebereinstimmung ist jedoch hinlänglich grofs, um die Zusammensetzung der Substanz mit Sicherheit erkennen zu lassen.

Die krystallinische Masse, welche durch Verdunsten des mit Schwefelwasserstoff behandelten Filtrats von dem Platinkupfercyanür erhalten war, wurde in Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der aus dünnen sechsseitigen Tafeln bestehende Niederschlag war salzsaures Methylamin-Platinchlorid.

* 0,2646 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1096 Grm. Platin.

In Procenten :

		Berechnet nach der Formel $CH_5N, HCl, PtCl_2$
Platin	41,42	41,49.

Die Reaction zwischen Wasserstoff, Blausäure und Platin läfst sich also in folgender Weise erklären. Durch directe Vereinigung von Blausäure und Wasserstoff entsteht zuerst Methylamin :

$$\underset{\text{Blausäure}}{C\left\{\begin{matrix}H\\N\end{matrix}\right.} + H_4 = \underset{\text{Methylamin.}}{N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right.}$$

Dieses Methylamin bildet mit anderer Blausäure cyanwasserstoffsaures Methylamin, welches, im Contact mit Platin und Blausäure, Methylaminplatincyanür hervorbringt :

$$Pt + CyH + N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right.CyH = \underset{\text{Methylaminplatincyanür.}}{PtCy, N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right.HCy} + H$$

Der Wasserstoffstrom führt einen Theil des cyanwasserstoffsauren Methylamins mit sich in den Salzsäureapparat, ehe die in der letzten Gleichung angedeutete Reaction eintreten kann. Das Methylaminplatincyanür umhüllt das fein zertheilte Platin in solcher Weise, dafs, nachdem sich eine gewisse Menge davon gesammelt hat, die Wirkung des Platinschwarzes auf die Blausäure aufhört. Könnte die Bildung dieses Doppelsalzes vermieden werden, dann würde das hier beschriebene Verfahren gewifs die beste Darstellungsmethode des Methylamins abgeben, indem sich durch kleine Mengen Platin grofse Quantitäten von Blausäure leicht umwandeln lassen würden.

Wie bekannt, verwandelt sich das Ammoniak in Cyanammonium, wenn es über rothglühende Kohle geleitet wird. Kuhlmann *) giebt an, dafs neben Cyanammonium auch

*) Gmelin's Handbook, transl. by Watts VII, 382 ; diese Annalen XXXVIII, 62.

Grubengas gebildet wird. Es könnte sich aber auch unter den gegebenen Bedingungen cyanwasserstoffsaures Methylamin erzeugen, denn

$$C_2 + 2\,NH_3 = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right., CyH.$$

Ich veranlafste daher Herrn Walter Flight, eine Mischung von getrocknetem Ammoniakgas und Wasserstoffgas über rothglühende Kohlenstückchen zu leiten. Die erhaltenen Gase und Dämpfe wurden zuerst in eine leere Flasche, darauf durch eine U förmig gebogene, mit mit Salzsäure angefeuchteten Glasstücken gefüllte Röhre geleitet. In der leeren Flasche setzte sich eine krystallinische Verbindung ab, die wahrscheinlich Cyanammonium war, denn dieselbe entwickelte mit Salzsäure den Geruch der Blausäure. Die Auflösung dieser Substanz wie auch den Inhalt der U förmigen Röhre untersuchte Hr. Flight nach den bekannten Methoden auf Methylamin. Er erhielt eine kleine Menge eines Platinsalzes, in welchem alles Methylaminplatinchlorid, das sich in dem Processe gebildet haben konnte, enthalten sein mufste.

0,1105 Grm. dieses Salzes gaben 0,0494 Grm. Platin oder 44,70 pC. Der Platinsalmiak enthält 44,2 pC. Platin. Ein zweiter Versuch gab kein besseres Resultat. Es scheint daher, dafs die Einwirkung des Ammoniaks auf Kohle durch Kuhlmann's Gleichung ausgedrückt werden mufs :

$$C_3 + 4\,NH_3 = 2\,(NH_4CNH) + CH_4.$$

Stickstoffoxyd und Wasserstoff zusammen über Platinschwarz geleitet, bilden Wasser und Ammoniak. Es drängt sich daher die Frage auf, ob salpetrigsaures Aethyloxyd und Wasserstoff unter ähnlichen Bedingungen Aethylamin und Wasser bilden werden. Ich leitete Wasserstoffgas zuerst durch salpetrigsaures Aethyloxyd und darauf über Platinschwarz. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand heftige Einwirkung statt, das Platin wurde warm und der Apparat

füllte sich mit weifsen Dämpfen. Wie in dem Versuch mit Blausäure wurde auch hier das mit Platin gefüllte Rohr in ein zu 110° erhitztes Paraffinbad eingesenkt und die Gase und Dämpfe zuletzt durch verdünnte Salzsäure geleitet. Die nach Beendigung des Versuchs abgedampfte Säure hinterliefs einen krystallinischen Rückstand, der ganz dem Chlorammonium glich. Kochender Alkohol löste einen Theil dieses Rückstands und dieser gelöste Theil wurde mit Platinchlorid verbunden. Ein Theil des so erhaltenen Platinsalzes enthielt 43,8 pC. Platin, war also Platinsalmiak. Das in Alkohol etwas lösliche Salz sublimirte ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen, zog kein Wasser aus der Luft an, schmolz nicht unter 100°, gab aber mit Kali Ströme von Ammoniak und krystallisirte aus Wasser in den Formen des Salmiaks. Man kann daher die Einwirkung des Wasserstoffs auf salpetrigsaures Aethyloxyd durch folgende Gleichung darstellen :

$$\left.\begin{matrix}Ae\\NO\end{matrix}\right\}O + H_6 = \left.\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix}\right\}O + NH_3 + H_2O.$$

Mendius hat die Blausäure in Methylamin, das Cyanmethyl in Aethylamin, das Cyanäthyl in Propylamin und das Butylcyanür in Amylamin verwandelt. Diese interessanten Verwandlungen sind mehr als irgend andere Reactionen geeignet, Einsicht in den Bau der Glieder der homologen Reihe C_nH_{2n+1} zu verschaffen, und verdienen daher eine eingehendere Betrachtung, als ihnen bis jetzt zu Theil geworden ist.

Vergleichen wir die Formeln der Blausäure und des Methylamins, so zeigt sich zunächst, dafs der Kohlenstoff der ersteren einfach durch Aufnahme von drei Atomen Wasserstoff in das Radical Methyl übergeht, welches dann mit zwei weiteren Atomen Wasserstoff und dem dreiatomigen Stickstoff das Methylamin bildet :

$$\underbrace{N.CH}_{\text{Blausäure}} + H_4 = \underbrace{N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right.}_{\text{Methylamin.}}$$

Das Cyanmethyl mufs ähnlich der Blausäure durch die Formel N . C(CH_3) dargestellt werden. Da es nun unter ähnlichen Bedingungen, wie diese in Methylamin, in Aethylamin übergeht, so folgt, dafs man sich das Aethylamin von Cyanmethyl und Wasserstoff in derselben Weise, wie das Methylamin von Blausäure und Wasserstoff entstanden denken mufs. Nimmt man für Methyl das Symbol Me, dann hat man :

$$\underbrace{N.CMe}_{\text{Cyanmethyl}} + H_4 = \underbrace{N\begin{cases}CMeH_2\\H_2\end{cases}}_{\text{Aethylamin.}}$$

Das Gleiche gilt von den anderen Nitrilen :

$$CMeH_2 = Ae \qquad\qquad CAeH_2 = Pr$$

$$\underbrace{N.CAe}_{\text{Cyanäthyl}} + H_4 = \underbrace{N\begin{cases}CAeH_2\\H_2\end{cases}}_{\text{Propylamin}} \qquad \underbrace{N.CPr}_{\text{Cyanpropyl}} + H_4 = \underbrace{N\begin{cases}CPrH_2\\H_2\end{cases}}_{\text{Butylamin}}$$

u. s. w. u. s. w.

Nach dieser Betrachtung werden die Alkoholradicale durch folgende Formeln ausgedrückt :

CHH_2	=	Methyl	=	Me
$CMeH_2$	=	Aethyl	=	Ae
$CAeH_2$	=	Propyl	=	Pr
$CPrH_2$	=	Butyl	=	Bu

u. s. w.

Man hat sich zu verschiedenen Zeiten den obigen ähnliche Ansichten über die Alkoholradicale gebildet, aber an Thatsachen, die in so schlagender Weise den inneren Zusammenhang dieser Substanzen vor Augen legen, wie die Mendius'schen Versuche thun, hat es bisher gefehlt. Es war bekannt, dafs die höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n}O_2$, wie z. B. die Stearinsäure, durch Oxydation die Gruppe CH_2 ein oder mehrere Male verlieren können, ja dafs man durch dieses Mittel die Reihen $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_4$ hervorbringen kann, man wufste nach Kolbe's Beobachtungen, dafs durch die Zersetzung des essigsauren und valeriansauren Kali's im Strome der Säule, Methyl und Butyl abgesondert

werden, aber die Kenntnifs dieser Thatsachen führte doch nicht zu einer so klaren Einsicht in den inneren Bau der Alkoholradicale, wie durch die Synthese der Basen von Wasserstoff und den Nitrilen geschieht. Eliminirt man in den obigen Formeln die Symbole Me, Ae, Pr und Bu, indem man für Me CH_3, für Ae $C^{CH_3}_{H_2}$ u. s. w. u. s. w. schreibt, dann bemerkt man, dafs das höhere Radical aus den nächst niederen dadurch entsteht, dafs das letztere im Methyl ein Atom Wasserstoff substituirt. Es wird klar, dafs alle diese Radicale nur Substitutionsproducte des Methyls sind, dafs sie demnach alle dem Typus Methyl angehören, und die schon lange bemerkte Analogie aller Alkohole und ihrer Derivate mit den Methylverbindungen findet hierdurch ihre Begründung. Giebt man dem Aethylalkohol die Formel $C\begin{cases}Me\\H_2\\HO\end{cases}$, dann folgt für die Essigsäure der mit Kolbe's und Frankland's Anschauungsweise wesentlich übereinstimmende Ausdruck $C\begin{cases}Me\\O\\HO\end{cases}$ *). Die schönen Versuche dieser Chemiker über die Zersetzung der Nitrile mit Kalilösung, sowie die Verwandlung des essigsauren Ammoniaks in Cyanmethyl nach Dumas, unterstützen diese Formel.

Drei andere Beobachtungen müssen hier erwähnt werden. Kolbe erhielt durch galvanische Zersetzung des essigsauren Kali's Methyl, Wasserstoff und kohlensaures Kali, Dumas durch Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Kali mit Natronkalk Methylwasserstoff und kohlensaures Kali, und endlich Wanklyn aus Methylnatrium und Kohlensäure essig-

---

*) Diese Annalen CXIII, 303 ff.; Quarterly Journal of the Chemical Society XIII, 231.

saures Natron. Die letzte Verwandlung bildet das Gegenstück zu den vorhergehenden Reactionen. Alle diese Thatsachen werden durch die Formel $C\left\{\begin{matrix}Me\\O\\HO\end{matrix}\right.$ in einen natürlichen Zusammenhang gebracht.

Wie die Derivate des Methyl- und Aethylalkohols durch die folgenden Formeln, so werden natürlich alle denselben homologen Verbindungen durch ähnliche Ausdrücke repräsentirt :

$C\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$	= Grubengas	$C\left\{\begin{matrix}Me\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$	= Aethylhydrür
$C\left\{\begin{matrix}H\\H_2\\HO\end{matrix}\right.$	= Methylalkohol	$C\left\{\begin{matrix}Me\\H_2\\HO\end{matrix}\right.$	= Aethylalkohol
$C\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right.$ oder $C\left\{\begin{matrix}H\\H\\O\end{matrix}\right.$	= Aldehyd des Methylalkohols	$C\left\{\begin{matrix}Me\\HO\end{matrix}\right.$ oder $C\left\{\begin{matrix}Me\\H\\O\end{matrix}\right.$	= Aldehyd des Aethylalkohols
$C\left\{\begin{matrix}H\\O\\HO\end{matrix}\right.$	= Ameisensäure	$C\left\{\begin{matrix}Me\\O\\HO\end{matrix}\right.$	= Essigsäure
$C\left\{\begin{matrix}H\\N\end{matrix}\right.$	= Blausäure	$C\left\{\begin{matrix}Me\\N\end{matrix}\right.$	= Cyanmethyl.

Man mufs aber solche Formeln nicht mit den Gerhardt'schen und Williamson'schen Typen verwechseln, die nur zu häufig mifsverstanden und mifsbraucht worden sind. In der Chemie, wie in jeder Wissenschaft bildet die Classification des Materials einen wesentlichen Theil. Jede Classification, die sich nur auf qualitative Uebereinstimmung gründet, ist nicht wissenschaftlich. Die Eintheilung der chemischen Körper kann nur dann als wissenschaftlich betrachtet werden, wenn sich die Principien der Classification auf quantitative Verhältnisse gründen. Löslichkeit, Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit und

Geschmack können nicht mehr so wie vor 100 Jahren als Kennzeichen eines Salzes dienen, weil sich unsere Kenntnisse der Salze sehr vermehrt haben. In anderen Fällen befolgen wir noch immer das Verfahren der alten Alchemisten und Chemiker; Harze, Farbstoffe, Pflanzenstoffe, anorganische und organische Chemie, Schleim, Extractivstoffe u. s. w. sind Namen, die nur an sinnliche Eindrücke und darauf gestützte Classification erinnern. Streng genommen steht es mit dem Begriffe eines Salzes nicht viel besser, wenn man sagt : dafs ein Salz die Verbindung einer Säure mit einer Basis darstellt. Denn oft verhält sich ein Körper in dem einen Fall wie eine Säure und in dem anderen wie eine Basis; dadurch aber werden unsere Ansichten über seine Verbindungen unklar.

Es ist nun gerade der Umstand, dafs sich die Gerhardt'schen Typen auf unter gewissen Bedingungen erhaltene Zahlenverhältnisse gründen, wodurch ihr wissenschaftlicher Character bedingt wird.

Wenn es wahr ist, dafs chemische Reactionen die Grundlage der chemischen Classification abgeben müssen, dann folgt natürlich, dafs man Reactionen verschiedener Art nicht in derselben Weise benutzen darf, sondern dieselben in Classen abtheilen mufs. Es ist klar, dafs die Zulage von Wasserstoff zu einer organischen Verbindung ein von einer doppelten Zersetzung sehr verschiedener Procefs ist, und nicht in der Art, wie letzterer, in theoretischen Betrachtungen gebraucht werden kann. Additionen und Subtractionen von Elementen oder Gruppen von Elementen ändern den Bau der Molecule der Körper und die Art der Veränderung bleibt dabei ganz unbestimmt. Die Propionsäure verwandelt sich unter bestimmten Bedingungen in Milchsäure und die Milchsäure unter anderen Bedingungen in Propionsäure. Diese bekannten Processe lehren uns Nichts über die chemischen Verhältnisse der Milchsäure als Milchsäure, oder der Propion-

säure als Propionsäure, sondern sie drücken nur genetische Beziehungen zwischen diesen Säuren aus, Beziehungen zwischen zwei Classen von Substanzen. Mittelst der doppelten Zersetzung dagegen nimmt man so zu sagen einen Theil von einem Molecul hinweg und füllt den dadurch frei werdenden Raum sogleich durch eine äquivalente Menge einer anderen Substanz aus. Der Bau des Moleculs wird dadurch nicht verändert, sondern bleibt derselbe. Indem man nun bestimmte Bedingungen in das Auge fafst, fragt es sich : wie viele und welche Elemente lassen sich durch doppelte Zersetzung auswechseln. Man schreibt z. B. die Formel der Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ und sagt : die Essigsäure gehöre dem Typus Wasser an, d. h. die Gruppe C_2H_3O und die Elemente H und O können gegen äquivalente Mengen von anderen Körpern ausgewechselt werden. Die zahlreichen so entstehenden Körper gehören noch alle dem Typus Wasser an, die Molecule derselben sind noch so wie in der Essigsäure constituirt, und die letztere läfst sich durch einfache Substitutionsprocesse wieder regeneriren. Durch die Verwandlung der Essigsäure zu Glycolsäure wird dagegen das Molecul der Essigsäure in solcher Weise verändert, dafs das neue Molecul einer ganz anderen Körperclasse angehört. Die doppelte Zersetzung ist daher das Mittel, dessen sich Gerhardt zur Ermittelung der chemischen Constitution der Molecule bedient, während andere Reactionen die Beziehungen zwischen verschiedenen Körperclassen darlegen.

Der Sinn der Gerhardt'schen Typen läfst sich durch die Frage : „*Wie viele und welche Theile eines Moleculs lassen sich durch doppelte Zersetzung austauschen, und welches ist der Aequivalentwerth dieser Theile im Vergleich mit Wasserstoff*“ ? wiedergeben.

Ein Körper, der dem Typus Wasserstoff angehört, besteht aus zwei einatomigen Stücken oder Radicalen, die sich unter gewissen Bedingungen gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauschen lassen.

Eine dem Wassertypus zugehörige Substanz betrachtet man aus drei Theilen zusammengesetzt, einem zweiatomigen und zwei einatomigen einfachen oder zusammengesetzten Radicalen. Diese Theile lassen sich unter gewissen Bedingungen gegen andere gleichwerthige auswechseln. Nimmt man als Beispiel den Alkohol und giebt ihm die bekannte Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$, so sagt man damit, dafs man im Alkohol *drei* Stücke unterscheiden mufs, die Gruppe C_2H_5 und die Elemente H und O; dafs der Wasserstoff gegen Metalle, der Sauerstoff gegen Schwefel und das Aethyl gegen Wasserstoff ausgewechselt werden kann, dafs so Alkoholate, Mercaptan und Wasser entstehen. Ein Körper, der aus drei einatomigen und einem dreiatomigen Radicale zusammengesetzt betrachtet wird, gehört dem Typus Ammoniak an u. s. w. Man sieht, dafs aufser den genannten noch viele andere Typen möglich sind. Das *Princip dieser Typen ist also die Zählung der Theile oder Radicale, die sich in einem Körper durch gewisse Reagentien auswechseln lassen, und die Ermittelung des Aequivalentwerthes dieser Radicale in Bezug auf Wasserstoff.* Zwei Körper, die sich in der erklärten Weise unter ähnlichen Bedingungen in gleich viele Theile, von derselben Atomigkeit, spalten lassen, gehören demselben Typus an.

Diese Zahlenverhältnisse bilden die wissenschaftliche Grundlage der Gerhardt'schen Typen und geben denselben den Vorrang vor anderen ähnlichen Systemen.

Man begreift von diesem Standpunkt, dafs ein Körper auf mehrere Typen bezogen, d. h. mehrere rationelle Formeln haben kann; denn wenn die Bedingungen, unter denen

er sich an doppelten Zersetzungen betheiligt, geändert werden, so können natürlich seine Elemente in anderer Ordnung ausgewechselt werden *). Diejenigen, welche nur Eine rationelle Formel für einen Körper gelten lassen, müssen es doch auffallend finden, dafs von verschiedenen, mit allen Thatsachen wohl bekannten Chemikern nicht immer dieselbe rationelle Formel für dieselbe Substanz adoptirt wird, ja, dafs oft zehn rationelle Formeln für denselben Körper im Gange sind. Man kann aber immer sicher sein, dafs, wenn die Ansichten über einen anscheinend so einfachen Fall, wie die rationelle Formel eines Körpers, weit aus einander gehen, dafs es entweder mit den Zurüstungen zu dem beabsichtigten Zweck, d. h. mit der Methode, mifslich aussieht, oder die gesuchte Kenntnifs wohl gar nicht zu erreichen ist. Soll nun, wie Einige anzunehmen scheinen, die rationelle Formel die wirkliche Gruppirung der Elemente in einem Körper ausdrücken, dann lehrt einiges Nachdenken, dafs der chemische Weg nicht das rechte Mittel zur Erlangung einer so wünschenswerthen Kenntnifs sein kann.

Erinnert man sich des Princips, das hier den Gerhardt'schen Typen unterlegt worden ist, und bedenkt zugleich, dafs die nach einem gewissen Typus in einem Körper angenommenen Radicale auch durch doppelte Zersetzung nachweisbar sein müssen, dann begreift man leicht, welche Bewandtnifs es mit den, dem chemischen Publikum zuweilen offerirten Formulirungsversuchen hat. Die Typen werden freilich mehrere Zoll lang, leider ist nur kein Sinn darin. Solche Versuche kosten Nichts und sind dann auch der Wissenschaft von keinem Vortheil.

Der Unterschied der Ausdrücke $C\begin{cases}Me\\H_2\\HO\end{cases}$, $C\begin{cases}Me\\O\\HO\end{cases}$ und der

*) Gerhardt, Traité IV, 576.

typischen Formeln wird nach dieser Erörterung klar sein. Jene sind zusammengezogene Ausdrücke mehrerer ganz ungleichartigen Reactionen, während die Typen Gerhardt's nur doppelte Zersetzungen repräsentiren. Die Bildung der Essigsäure aus Cyanmethyl und aus Natriummethyl und Kohlensäure, die Verwandlung des essigsauren Ammoniaks in Cyanmethyl und Wasser und des essigsauren Kali's in Grubengas und Kohlensäure, sind keine doppelten Zersetzungen im gewöhnlichen Sinne. Wenn man die Zusammensetzung der Essigsäure durch die Formel $C\left\{\begin{matrix}Me\\O\\HO\end{matrix}\right.$ darstellt, dann werden diese ungleichartigen Reactionen in einen verständlichen Zusammenhang gebracht; gerade hierin liegt die Empfehlung dieser Formel. Die Grundlagen derselben sind also verschieden von denen, auf welche sich die Formeln des Acetamids, Di- und Triacetamids stützen. Die Gruppe HO erinnert an die dem Wassertypus angehörigen Eigenschaften; sie deutet an, dafs Wasserstoff gegen Metall, Sauerstoff gegen Schwefel und die ganze Gruppe HO gegen Chlor oder ähnliche Körper ausgewechselt werden kann.

Allgemeine Formeln dieser Art, die mehrere verschiedenartige Eigenschaften eines Körpers zusammenfassen, können sehr nützlich sein, wenn man den Sinn derselben nicht aus den Augen verliert, und wo es angeht, wird man sie immer zu bilden suchen, weil Einheit in die Erkenntnifs zu bringen das unausgesetzte Streben der menschlichen Vernunft ist.

Ueber die Bildung von Phenol und Benzoësäure aus Benzol;

von *A. H. Church* *).

Im Sommer 1862 besprach ich vor der chemischen Gesellschaft einige damals mich beschäftigende Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorphenyl, das aus Benzol dargestellt war; der Zweck meiner Untersuchung war die Isolirung des Radicals Phenyl. Aber Fittig**) hat bereits diese Substanz im reinen Zustand erhalten, denn eine Wiederholung von Fittig's Versuchen hat mich davon überzeugt, dafs seine Arbeiten die Entdeckung des wahren Phenyls zum Lohn hatten. Ich habe defshalb die weitere Verfolgung meiner eigenen Untersuchungen in dieser Richtung aufgegeben und will hier nur einige merkwürdige Umwandlungen mittheilen, welche ich im Verlauf meiner Versuche mit Chlorphenyl beobachtet habe.

Chlorphenyl, das in der von mir angegebenen Weise***) durch die Einwirkung von Chlor im Entstehungszustand auf Benzol dargestellt ist, zeigt sich in jeder von mir untersuchten Beziehung identisch mit der Substanz, welche aus Phenol bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entsteht. Wird das Rohproduct der ersteren Reaction mit star-

---

*) Journal of the Chemical Society [2] I, 76.

**) Diese Annalen CXXI, 361.

***) Chem. News, December 1859. (Dieses Verfahren, um Chlor auf Benzol, Toluol und deren Homologe einwirken zu lassen, besteht darin, zweifach-chromsaures Kali und Salzsäure in einem Kolben zu erhitzen, bis eine gelinde Chlorentwickelung beginnt, und dann den Kohlenwasserstoff auf die Oberfläche der Mischung zu giefsen, wo die Einwirkung sehr rasch vor sich geht; ein aufwärts gerichtetes Kühlrohr schützt vor Verlust. *D. R.*)

ker wässeriger Kalilösung gewaschen und ein- oder zweimal rectificirt, so läfst sich leicht eine beträchtliche Menge reinen, bei 136° C. siedenden Chlorphenyls erhalten. Wird diese Flüssigkeit über Natriumamalgam destillirt, so bildet sich eine flüchtige Flüssigkeit, von welcher ich irriger Weise glaubte, dafs Phenyl in ihr enthalten sei, während in Wirklichkeit man nach dieser Substanz in dem weniger flüchtigen Rückstand von der Reaction zu suchen hat. In dieser rückständigen Masse sind (aufser Phenyl $Ɵ_{12}H_{10}$, das bei 245° C. siedet und bei 70,5° C. schmilzt) Spuren einer gelben krystallinischen Substanz enthalten, welche dem Anschein nach identisch ist mit Chrysen (n $Ɵ_6H_4$) und möglicher Weise polymer mit Phenylen, dem dem Aethylen entsprechenden Glied dieser Reihe. Aber unter den flüchtigeren Producten dieser Reaction ist, aufser einer beträchtlichen Menge Benzol und Spuren anderer, noch nicht genügend untersuchter Körper, eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs enthalten, welcher bei oder nahezu bei 91° C. siedet und die empirische Formel $Ɵ_6H_4$ hat, welche in der mit einem möglichst von Benzol gereinigten Präparat ausgeführten Dampfdichtebestimmung Bestätigung zu finden schien. Die ungenügende Menge dieses Nebenproductes und die grofse Schwierigkeit es, ohne es fast ganz zu verlieren, zu reinigen, verhinderte weitere und genauere Ermittelung seiner Constitution und seines Verhaltens.

Wendet man zu der Reinigung des rohen gechlorten Benzols (welches der Hauptmasse nach aus $Ɵ_6H_5Cl$, HCl besteht) an der Stelle von wässeriger Kalilösung heifse starke alkoholische Kalilösung an, so erfolgt eine energische Reaction und eine viel tiefer gehende Umwandlung wird bewirkt, entsprechend der Gleichung :

$$Ɵ_6H_5Cl + KHΘ = KCl + Ɵ_6H_5HΘ.$$

Der in dieser Art entstehende Körper $Ɵ_6H_5HΘ$ ist, wenn

gereinigt und getrocknet, in keiner Weise von gewöhnlicher krystallisirter Carbolsäure oder Phenol zu unterscheiden; auch er siedet bei 186 bis 187° C., hat dasselbe spec. Gewicht, 1,068, und dieselbe Löslichkeit in Wasser, 1 Th. etwa in 25 Th. Er wurde aus der heifsen alkoholischen Kalilösung durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden; die bei fractionirter Destillation zwischen 185 und 190° C. übergehende Portion wurde besonders aufgesammelt, zur Beseitigung von etwa anwesenden Spuren von Kohlenwasserstoffen oder unverändert gebliebenem Chlorphenyl mit Natron vereinigt und diese Verbindung dann mittelst Salzsäure zersetzt; das Phenol wurde abgenommen und mit einer zu seiner vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt; der filtrirten wässerigen Lösung wurde dann Chlornatrium im Ueberschusse zugesetzt; das auf diese Art abgeschiedene Phenol war nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium vollkommen rein. — Es ist mir bekannt, dafs Laurent und Gerhardt (1849) durch Kochen des Rohproductes von der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Phenol mit starker Kalilösung Phenol erhielten. Aber sie arbeiteten nicht mit reinem Chlorphenyl (denn sie konnten jenes Product nicht ohne Veränderung destilliren) und sie nahmen nicht Benzol zum Ausgangspunkt, wie ich diefs bei meinen Versuchen gethan habe.

Das aus Benzol erhaltene Phenol verbindet sich leicht mit Schwefelsäure zu Phenylschwefelsäure $\text{Ɵ}_6H_5HS\text{Ɵ}_4$. Durch Sättigen mit kohlensaurem Baryum gab diese Säure das Baryumsalz, $\text{Ɵ}_6H_5BaS\text{Ɵ}_4$ bei 115° C. Wird diese Verbindung vollkommen trocken mit ihrem halben Gewicht Cyanbaryum gemengt und stark erhitzt, so erhält man, zugleich mit Benzol, Phenol und anderen Producten, unzweideutige Spuren von Cyanphenyl oder Benzonitril. Eine genügende Menge dieser letzteren Substanz wurde erhalten und isolirt,

um die Identität in verschiedener Weise festzustellen. Bei dem Kochen mit Kali gab dieses Product Ammoniak und benzoësaures Kalium. Die so erhaltene Benzoësäure schmolz wie gewöhnliche Benzoësäure bei 119 bei 120°; 1 Grm. gab in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Fünffach-Chlorphosphor behandelt gewöhnliches Chlorbenzoyl, aus welchem gewöhnlicher Benzoylwasserstoff dargestellt wurde; mit Aethylschwefelsäure erhitzt gab sie den characteristischen Geruch des gewöhnlichen benzoësauren Aethyls; ihre Krystallform schien die der gewöhnlichen Benzoësäure zu sein. Der Siedepunkt des Nitrils schien bei oder nahezu bei 190° C. zu liegen. Der Vorgang, bei welchem es sich bildet, liefse sich durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Ba\end{matrix}\right\}SO_4 + BaCN = \left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}SO_4 + C_6H_5CN$$

ausdrücken; aber andere Umwandlungen waren in hohem Grade vorwiegend.

Die nahe Beziehung zwischen Benzol und Phenol, welche durch diese Versuche angezeigt wird, hat Nichts Unbegreifliches, wenn wir berücksichtigen, wie häufig diese beiden Körper gleichzeitig unter den Producten der trockenen Destillation auftreten; und eben so wenig ist der nahe Verband der Phenylreihe mit der Benzoylreihe unwahrscheinlich, wenn wir daran denken, dafs Hofmann Benzonitril (und somit Benzoësäure) aus Phenylamin erhielt, indem er letzteres durch eine rothglühende Röhre leitete, und dafs derselbe Chemiker gewöhnliche Benzoësäure aus Toluol darstellte (welches Resultat durch Schwanert bestätigt wurde) und Abel das Cumol zu der nämlichen Säure oxydirte.

Fittig bemerkt — ohne dafs hervorgeht, ob nach eigenen Beobachtungen —, dafs aus Phenol dargestelltes Bromphenyl bei der Zersetzung durch Natrium Benzol und nicht Phenyl giebt. Aber meine eigenen Versuche mit Chlorphenyl,

das aus Benzol dargestellt war, ergaben, dafs die Wiederbildung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs unter denselben Umständen vorkommen kann, wie die sind, unter welchen es Fittig gelang Phenyl zu erhalten. Bei den Versuchen dieses Chemikers wurde ein Bromphenyl angewendet, welches durch die freiwillige Einwirkung von 2 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Benzol gebildet war und bei 152° C. siedete.

Ueber das unmittelbare Product der Einwirkung von Bromäthylen auf Einfach-Schwefelkalium;

von *J. M. Crafts.*

Bereits in einer Mittheilung an die Société chimique de Paris vom 28. März 1862 *), habe ich das Entstehen eines weifsen festen Körpers bei Einwirkung von Bromäthylen auf eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium besprochen und gesagt, dafs dieser Körper durch Destillation oder durch Erhitzen mit Aether auf 180° gröfstentheils in einen krystallisirten, von mir Schwefeläthylen genannten Körper übergeht. Damals war diese krystallisirte Verbindung besonders der Gegenstand meiner Untersuchung; nunmehr möchte ich dem amorphen Körper, aus welchem sie gewonnen wird, die Aufmerksamkeit der Leser zuwenden. Ich betrachtete ihn, nach einer Bestimmung, welche Kohlenstoff und Wasserstoff zwar in demselben Verhältnifs nachwies, wie

*) Bulletin de la Société chimique 1862, Seite 39.

im Aethylen, aber in kleinerem Procentgehalt als der Formel des Schwefeläthylens entspricht, als eine Mischung von diesem mit einer höheren Schwefelverbindung des Aethylens, bis es sich bei einer nachherigen Untersuchung zeigte, dafs der Mindergehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nicht einem Mehrgehalt an Schwefel, sondern einem wesentlichen Gehalt an Brom in diesem Körper zuzuschreiben war; und diese Entdeckung veranlafste mich, den bromhaltigen Körper näher zu studiren, um seine wirkliche Zusammensetzung zu ermitteln.

Der Körper entsteht nach kurzer Zeit als ein sehr voluminöser, amorpher Niederschlag, wenn man Bromäthylen mit einem Ueberschufs von Einfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung mischt. Dieser Niederschlag, mit warmem Wasser sorgfältig ausgewaschen und bei 60 bis 70° getrocknet, hat zu folgenden Experimenten gedient. Verschiedene Präparate, erhalten aus Mischungen, worin die angewandte Menge des Bromäthylens zu der des Einfach-Schwefelkaliums sich wie 3 zu 2 bis 3 verhielt, zeigten nur unbedeutende Abweichungen in ihren physikalischen Eigenschaften, obgleich ihre chemische Zusammensetzung nicht dieselbe war.

Der Niederschlag ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich *), giebt aber beim Kochen mit

*) In den Compt. rend. LIV, 1277 (diese Ann. CXXIV, 110) steht in Folge eines Druckfehlers, welcher im nächstfolgenden Heft der Compt. rend. corrigirt wurde, dieser Körper sei in Alkohol u. s. w. *sehr* löslich, anstatt *sehr wenig* löslich, und da ich an dieser Stelle den amorphen von dem krystallisirten Körper, welcher das Hauptproduct seiner Destillation ausmacht, nur durch die Unlöslichkeit des ersteren unterscheiden wollte, so ist es wahrscheinlich, dafs dieser Druckfehler einen Theil der Kritik von Hrn. Husemann im chemischen Centralblatt 1862, S. 505 veranlafst hat. Husemann, der mit meiner ersten Abhandlung (Bulletin de la Société chimique) unbekannt zu sein scheint, meint fälschlich, ich hätte die beiden Körper mit einander verwechselt.

diesen Lösungsmitteln eine kleine Menge einer krystallisirten Substanz ab, und wird bei einer noch höheren Temperatur (150 bis 160°) durch mehrtägiges Erhitzen mit Aether oder mit Schwefelkohlenstoff gröfstentheils in das krystallisirte Schwefeläthylen übergeführt; dennoch sind alle Versuche, den bromhaltigen Körper von der Beimengung an Schwefeläthylen auf diese Weise zu isoliren, ohne Erfolg geblieben, weil er schon bei dieser Temperatur bei Gegenwart der Lösungsmittel eine Zersetzung erleidet.

Wenn man den gut getrockneten Niederschlag in einer Uförmig gebogenen Röhre bei langsam steigender Temperatur in einem Oelbad erhitzt und einen Strom Luft oder Kohlensäure darüber leitet, so liefert er schon unter 160° ein bedeutendes Sublimat von krystallisirtem Schwefeläthylen. Leitet man den entweichenden Gasstrom durch Wasser und prüft man dasselbe zu verschiedenen Perioden, so findet man kleine Mengen Bromwasserstoffsäure in Lösung, wenn die Temperatur auf 160 bis 195° gestiegen ist, und bei 195 bis 205°, der Temperatur, bei welcher der gröfste Theil des krystallisirten Schwefeläthylens überdestillirt, eine grofse Quantität von derselben Säure. Bei 205 bis 240° destillirt noch eine kleine Menge von dem krystallisirten Product, mit einigen Tropfen eines gelben Oels verunreinigt, und es bleibt in der Röhre ein kohliger Rückstand, während man in dem Wasser aufser Bromwasserstoffsäure auch Spuren von Schwefelwasserstoff absorbirt findet. Von dem gelben Oel wurde zu wenig erhalten, um es einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Dasselbe giebt, durch Auswaschen mit Wasser gereinigt, bei seiner Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure eine kleine Menge Schwefelsäure und Spuren von Brom.

Der Niederschlag wird durch gewöhnliche Salpetersäure leicht oxydirt und in Lösung gebracht; diese Oxydation geschieht aber nicht ohne theilweise Zersetzung des Körpers,

wie das Freiwerden von Brom und die Gegenwart von Schwefelsäure in der Lösung zeigen. Das Oxyd des Schwefeläthylens war unter den Oxydationsproducten des bromhaltigen Körpers nicht zu finden, so dafs man nicht annehmen darf, das krystallisirte Schwefeläthylen sei in diesem Körper fertig gebildet enthalten.

Verschiedene Präparate gaben bei der Analyse folgende Zahlen (ich überzeugte mich, indem ich einige dieser Präparate mit heifsem Alkohol behandelte, dafs sie nach dem Trocknen bei 60 bis 70⁰ kein Bromäthylen beigemengt enthielten) :

	I.	II.	III.	III.	IV.	
C	36,81	34,96	34,27	—	34,20	34,49
H	5,86	5,49	5,78	—	5,93	5,36
S	44,94	45,98	42,95	43,05	42,05	42,12
Br	12,56	13,76	17,49	—	durch Verlust	18,00
	100,17	100,19	100,49.			

Wenn man diese Zahlen näher betrachtet, sieht man, dafs III und IV sehr nahe der Zusammensetzung eines Gemisches von Schwefeläthylen, C_2H_4S, und Bromäthylen, $\mathrm{C}_2H_4Br_2$, entsprechen; so dafs man darnach glauben könnte, der Körper wäre durch theilweise Ersetzung des Broms im Bromäthylen durch Schwefel entstanden. Nr. I und II aber weichen mehr von der Zusammensetzung einer solchen Verbindung ab, und die leichte Zersetzbarkeit des Körpers durch die Wärme, wobei eine Entwickelung von Bromwasserstoff stattfindet, scheint auf eine vollständigere Veränderung des Bromäthylens zu deuten.

Das Verhältnifs der Menge des angewandten Bromäthylens zu der des Einfach-Schwefelkaliums ist nicht ohne Einflufs auf die Zusammensetzung des Products der Reaction.

Der Niederschlag, welcher sich in einer alkoholischen Lösung von zwei Theilen Bromäthylen und einem Theile

Einfach-Schwefelkalium bildete, enthielt nach Auswaschen mit Wasser und dann mit Alkoholäther, um ihn von unzersetztem Bromäthylen zu befreien, 27,91 pC. Br. Ein Theil Bromäthylen mit $2^1/_2$ Theilen Einfach-Schwefelkalium (mehr als 7 Aequivalenten) gab einen Niederschlag, der zwei Tage lang mit dem Ueberschufs von Schwefelkalium stehen gelassen und dann mit Wasser ausgewaschen noch 11,95 pC. Br enthielt; so dafs man, selbst durch Anwenden eines grofsen Ueberschusses von Schwefelkalium, nicht im Stande ist, ein bromfreies Product zu erhalten.

Die oben beschriebene Reaction gewinnt ein besonderes Interesse durch die Thatsache, dafs sie von der des Chloräthylens auf Einfach-Schwefelkalium, nach den Angaben von Löwig und Weidmann, völlig verschieden ist. Bei der letztgenannten Reaction bildet sich nicht gleich ein Niederschlag, sondern es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung nach langem Stehen an der Luft ein Körper ab, dessen physikalische Eigenschaften denen des bromhaltigen Körpers ähnlich sind, der aber die empirische Formel C_2H_4S hat.

Dieses Product, wie es Löwig und Weidmann beschreiben, ist nicht unzersetzt destillirbar und geht in keine einfache chemische Verbindung ein, so dafs wir kein Mittel haben, einen Schlufs in Bezug auf seine rationelle Formel zu ziehen. Es scheint bei der trockenen Destillation gar nichts oder sehr wenig von seinem Isomeren, dem krystallisirten Schwefeläthylen, zu bilden *).

---

*) Man könnte glauben, dafs diese Angabe der Erfahrung Husemann's (siehe diese Annalen CXXVI, 281) widerspreche. Er scheint aber nicht mit dem Schwefeläthylen von Löwig und Weidmann, sondern mit dem von mir beschriebenen bromhaltigen Körper, welchen er für damit identisch hält, experimentirt zu haben.

Husemann hat, von zwei von ihm entdeckten Entstehungsweisen und von einer Dampfdichtebestimmung des krystallisirten Schwefeläthylens ausgehend, die Formel verdoppelt. Er nennt es Diäthylensulfür und vergleicht es mit dem Diäthylenoxyd von Wurtz.

Obgleich ich viel Werth auf die Dampfdichtebestimmung Husemann's lege, und geneigt bin, die Richtigkeit des Schlusses, welchen er daraus zieht, anzuerkennen, erlaube ich mir die Bemerkung, dafs das Diäthylensulfür in seinen chemischen Verbindungen nicht die Rolle eines einfachen Moleculs spielt, wie das Diäthylenoxyd und alle andere condensirte Verbindungen dieser Reihe es thun, sondern dafs es sich mit 4 Aequivalenten Brom oder Sauerstoff verbindet und selbst im Stande ist, wie ich gezeigt habe, noch 4 Aeq. Sauerstoff aufzunehmen, ohne in die Reihe der schwefligsauren Aether überzugehen. Auch das Substitutionsproduct des Diäthylensulfoxyds $\left\{\begin{matrix} C_2H_3ClSO \\ C_2H_3ClSO \end{matrix}\right\}$ spricht nicht für die Verdoppelung der Formel, wenn auch nicht direct dagegen. Es wäre sehr wünschenswerth, die Nothwendigkeit der Verdoppelung auch durch chemische Gründe zu bestätigen.

Paris, den 10. August 1863.

Ueber die Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol;

von *A. Wurtz* *).

Man weifs durch die Untersuchungen von Balard, dafs der Amylalkohol sich bei der Einwirkung von Chlorzink zu

*) Compt. rend. LVI, 1164, 1246.

Wasser und mehreren polymeren Kohlenwasserstoffen spaltet. Unabhängig von dem Amylen C_5H_{10} und dem Paramylen oder Diamylen $C_{10}H_{20}$, welche Kohlenwasserstoffe bereits durch Balard beschrieben wurden, hat Bauer in neuerer Zeit auf das Triamylen $C_{15}H_{30}$ und das Tetramylen $C_{20}H_{40}$ aufmerksam gemacht.

Man weifs andererseits, dafs das bei dieser Reaction sich bildende Amylen stets von Amylwasserstoff C_5H_{12} begleitet ist. Ich habe vor zehn Jahren die Aufmerksamkeit auf diese Thatsache gelenkt, als ich die Einwirkung des Chlorzinks auf Butylalkohol beschrieb, bei welcher Butylen und Butylwasserstoff auftreten; und ich habe gezeigt, dafs die Bildung der Verbindung des Alkoholradicals mit Wasserstoff unter diesen Umständen zusammenhängt mit der von wasserstoffärmeren und weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Der chemische Vorgang, um welchen es sich handelt, ist somit keineswegs ein einfacher, und ich will jetzt darthun, dafs man bisher keine Vorstellung davon hatte, wie verwickelt er in Wirklichkeit ist.

Ich habe in der That unter den Producten der Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol nicht allein die höheren Homologen des Amylens bis zum Diamylen und darüber hinaus gefunden, sondern auch die höheren Homologe des Amylwasserstoffs. Diese Körper bilden sich nicht in grofser Menge; sie sind nur secundäre Producte; aber ihre Bildung unter diesen Umständen verdient in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker von dem Gesichtspunkte aus, wie sich Kohlenwasserstoffe bilden und wie ihre Molecule complicirter zusammengesetzt werden; sie wirft auch Fragen bezüglich der Isomerie auf, welche Beachtung verdienen.

Ich kann hier nicht eine in's Einzelne gehende Beschreibung meiner Versuche geben; ich mufs mich mit der Angabe begnügen, dafs ich die zwischen dem Amylen und dem

Diamylen liegenden Kohlenwasserstoffe nach wiederholtem Erwärmen mit Natrium durch fractionirte Destillation von einander getrennt habe. Ich habe mich nicht damit begnügt, sie zu analysiren und ihre Dampfdichte zu bestimmen. Da ich weifs, wie leicht benachbarte Kohlenwasserstoffe bei der Destillation sich einander beimischen, und da ich nicht Producte von vollkommen constantem Siedepunkt erhalten konnte, wozu die mir zu Gebote stehenden Mengen der Substanzen nicht hinreichend waren, so habe ich jeden Kohlenwasserstoff in eine oder mehrere Verbindungen eingeführt, welche auch ihrerseits analysirt wurden. Ich glaube auf diese Art meinen Angaben die nöthige Beweisführung gesichert zu haben. Aufserdem habe ich noch den folgenden Versuch angestellt: ich habe gleiche Mengen Amylen und Diamylen mit einander gemischt und das Gemisch durch fractionirte Destillation zerlegt; nach drei Destillationen war Alles geschieden zu einem unterhalb 50° und einem oberhalb 130° siedenden Theil, und es war Nichts mehr von Portionen mit dazwischen liegenden Siedepunkten da.

Da nach Faget's Wahrnehmung in den Rückständen von der Destillation des Amylalkohols Hexylalkohol (Caproylalkohol) und Heptylalkohol (Oenanthylalkohol) enthalten sind, könnte man glauben, dafs das Hexylen G_6H_{12} und das Heptylen G_7H_{14}, welche ich in dem Gemisch von Kohlenwasserstoffen gefunden habe, von der Einwirkung des Chlorzinks auf Spuren dieser Alkohole, die dem Amylkohol beigemischt gewesen seien, herrühren. Um diesem Einwurf zuvorzukommen, habe ich mehrere Operationen mit Amylalkohol, welcher mit Sorgfalt gereinigt und analysirt war, ausgeführt; ich habe immer die zwischen dem Amylen und dem Diamylen intermediären Kohlenwasserstoffe erhalten, nicht nur das Heptylen und das Hexylen, sondern auch das Octylen G_8H_{16}, welches nicht einen solchen Ursprung haben kann.

Hexylen und Hexylwasserstoff. — Diese Verbindungen sind in dem zwischen 60 und 70° übergehenden Theil der Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Dampfdichte wurde gefunden = 2,89 und = 3,05; die theoretische Dampfdichte ist = 2,908.

1) Die Bromverbindung des Hexylens wurde dargestellt durch Abkühlen dieses Theiles der Kohlenwasserstoffe in einer Kältemischung und allmäligen Zusatz eines Ueberschusses von Brom. Die mittelst alkalischer Lauge entfärbte und entwässerte Flüssigkeit liefs bei der Destillation zuerst Hexylwasserstoff übergehen; dann stieg das Thermometer rasch auf 180°. Was zwischen 190 und 200° überging, ergab die Zusammensetzung des Bromhexylens $ЄC_6H_{12}Br_2$. Gegen das Ende der Destillation entwickelten sich Dämpfe von Bromwasserstoffsäure.

2) Der eben in Rede stehende Theil der Kohlenwasserstoffe wurde mit einem Ueberschufs einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Gefäfsen erhitzt. Bei der Destillation des Productes ging zuerst Hexylwasserstoff über, welcher besonders aufgesammelt wurde; dann erhob sich das Thermometer rasch bis 130° und höher. Was gegen 150° überging, ergab die Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Hexylens $ЄC_6H_{12}$, HJ. Joddämpfe treten stets an dem Ende dieser Destillation auf. Die so erhaltene Jodverbindung gab bei der Einwirkung auf Silberoxyd und Wasser, abgesehen von einer gewissen Menge regenerirten Hexylens, Hexylenhydrat $ЄC_6H_{12}$, $H_2Θ$, welches bei etwa 130° siedet.

Ich mufs hinzufügen, dafs das jodwasserstoffsaure Hexylen, welches ich direct durch Vereinigung von Wanklyn und Erlenmeyer's Hexylen mit Jodwasserstoffsäure dargestellt habe, bei der Destillation zwischen 165 und 168° überging. Es ist somit möglich, dafs hier ein Fall von Isomerie vorliegt.

Im Allgemeinen schienen mir die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe, die ich analysirt und deren Dampfdichte ich bestimmt habe, etwas niedriger zu liegen, als man diefs für die jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe angiebt. Und namentlich gilt diese Bemerkung für gewisse Wasserstoff-Verbindungen von Alkoholradicalen. Nach Schorlemmer liegt der Siedepunkt des aus amerikanischem Erdöl abgeschiedenen Amylwasserstoffs bei 39 bis 40°; nach meinen Versuchen, die mit denen von Frankland übereinstimmen, liegt der Siedepunkt des Amylwasserstoffs *) bei 28 bis 30°. Es ist also möglich, dafs diese beiden als Amylwasserstoff benannten Verbindungen isomer seien und die Isomerie hier eine rein physikalische sei; denn es läfst sich nur schwer die Möglichkeit einer chemischen, auf einer Verschiedenheit der Anordnung der Atome im Innern des Moleculs beruhenden Isomerie begreifen, wenn es sich um zwei gesättigte Verbindungen handelt, in welchen das ganze freie Verwandtschaftsvermögen des Kohlenstoffs durch Wasserstoff befriedigt ist.

Der von dem jodwasserstoffsaurem Hexylen durch Destillation getrennte Hexylwasserstoff ging nach angemessener Reinigung bei 60 bis 64° über; seine Zusammensetzung entsprach genau der Formel C_6H_{14}; die Dampfdichte wurde = 2,84 gefunden, während sie sich = 2,98 berechnet.

---

*) Man kann beträchtliche Mengen Amylwasserstoff aus dem durch Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol erhaltenen rohen Amylen abscheiden, durch Sättigen des letzteren mit Brom bei niedriger Temperatur und Destilliren der Flüssigkeit nach vorgängiger Entfärbung mittelst Kali und Entwässern derselben. Der Amylwasserstoff geht bei 30 bis 50° über. Man erwärmt ihn mit Natrium und destillirt ihn dann abermals; er geht nun bei 28 bis 30° und gröfstentheils bei 30° über.

Heptylen und Heptylwasserstoff. — Diese Substanzen sind in dem zwischen 85 und 95⁰ siedenden Theil der Kohlenwasserstoffe enthalten. Die für diese Flüssigkeit gefundene Dampfdichte ist 3,51, die theoretische 3,427. Es wurde eine Bromverbindung des Heptylens dargestellt, die bei der Destillation unter einem Druck von 20^{mm} Quecksilberhöhe bei 110⁰ überging und bei der Analyse Zahlen ergab, welche den von der Formel C_7H_{14}, Br_2 geforderten sich nähern. — Der Heptylwasserstoff wurde von dem Heptylen durch Destilliren der Bromverbindung des letzteren getrennt. Er ging hierbei zuerst über. Ich habe ihn nur in geringer Menge erhalten, da die Kolben, in welchen man diesen Theil der Kohlenwasserstoffe mit Natrium erwärmte, zweimal explodirten.

Octylen und Octylwasserstoff. — Sie sind in dem zwischen 110 und 122⁰ siedenden Theil des Gemisches von Kohlenwasserstoffen enthalten. Es wurde davon eine beträchtliche Menge dargestellt. Gefundene Dampfdichte 4,03, theoretische 3,878.

35 Grm. dieses Productes wurden mit 50 Grm. Brom unter den oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln behandelt; es wurden 62 Grm. eines Gemisches von Bromoctylen und Octylwasserstoff erhalten, die durch Destillation unter einem Druck von 20^{mm} Quecksilberhöhe von einander getrennt wurden. Die Destillation wurde unterbrochen, als das Thermometer auf 80⁰ gestiegen war.

Der bernsteingelbe Rückstand besafs die Zusammensetzung des Bromoctylens C_8H_{16}, Br_2. Diese Bromverbindung kann auch im leeren Raum nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Alkoholische Kalilösung wirkt auf sie unter Bildung von Bromkalium und einer Flüssigkeit ein, deren Siedepunkt nicht constant ist. — 30 Grm. der Bromverbindung wurden mit 38 Grm. essigsaurem Silber behandelt. Eine energische

Einwirkung erfolgte. Es wurde Aether zugesetzt und das Gemische einige Tage lang in geschlossenem Gefäfse im Wasserbad erwärmt. Als die von dem Bromsilber getrennte ätherische Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen wurde, liefs sich eine kleine Menge einer zwischen 240 und 245° siedenden Flüssigkeit erhalten, welche die Zusammensetzung des zweifach - essigsauren Octylens, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_{16}} \\ \mathrm{(C_2H_3O)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$, besafs und bei Behandlung mit Kali essigsaures Kali gab.

Der von der Bromverbindung des Octylens durch Destillation im leeren Raum abgeschiedene Octylwasserstoff wurde mit Natrium auf 120° erwärmt, dann destillirt. Das Product ging vollständig zwischen 110 und 130° über. Da es noch Octylen enthalten konnte, wurde es mit Brom behandelt, bis es roth gefärbt war, und dann im leeren Raum destillirt. Fast Alles ging unter einem Druck von 20^{mm} Quecksilberhöhe bei 60° über. Das Uebergegangene wurde wiederum mit Natrium behandelt und dann destillirt; das Meiste ging bei 115 bis 118° über. Dieser Theil besafs die Zusammensetzung, das specifische Gewicht, die Dampfdichte und den Siedepunkt des Octylwasserstoffs C_8H_{18}. Specifisches Gewicht bei 0° 0,728. Dampfdichte 4,01; theoretische Dampfdichte 3,947. Schorlemmer hat das specifische Gewicht des Octylwasserstoffs (Caprylwasserstoffs) bei 17° = 0,719 gefunden; der Siedepunkt liegt nach diesem Chemiker zwischen 119 und 120°.

Da ich diesem auf den physikalischen Eigenschaften beruhenden Beweis einen auf das chemische Verhalten gestützten hinzuzufügen wünschte, so behandelte ich diese Verbindung mit Chlor und erhielt ein chlorhaltiges, gegen 167° siedendes Product von der Zusammensetzung $C_8H_{17}Cl$.

Nonylen und Nonylwasserstoff. — Diese Verbindungen sind in dem bei 135 bis 150° siedenden Theil des Gemisches von Kohlenwasserstoffen enthalten. Die Dampfdichte eines bei 140° übergegangenen Productes wurde = 4,54 gefunden; die theoretische Dampfdichte ist = 4,359. Das Nonylen und der Nonylwasserstoff wurden durch Behandlung der Flüssigkeit mit Brom und Destillation im leeren Raum von einander geschieden. Die rückständig bleibende Flüssigkeit gab genau die Zusammensetzung des Bromnonylens $\text{Є}_9H_{18}Br_2$. Der in angemessener Weise gereinigte Nonylwasserstoff ging zwischen 134 und 137° über; er ergab die Zusammensetzung Є_9H_{20} und die Dampfdichte 4,50; die theoretische Dampfdichte ist 4,432.

Diamylwasserstoff. — Brom wurde in kleinen Mengen zu Diamylen gesetzt, das in einer Kältemischung abgekühlt war. Die rothe Flüssigkeit blieb eine Stunde lang in dem Eis stehen; dann wurde sie mit schwacher Kalilösung gewaschen, entwässert, und unter einem Druck von 20^{mm} Quecksilberhöhe destillirt. Es wurde Alles, was unterhalb 80° überging, aufgesammelt. Nachdem die Flüssigkeit so behandelt worden war, wie diefs für die Reinigung des Octylwasserstoffs angegeben ist, versicherte ich mich zunächst, dafs schon ein Tropfen Brom, oder vielmehr der Dampf desselben, bei dem Zutreten zu dieser Flüssigkeit sie roth färbte, was bewies, dafs sie frei von Kohlenwasserstoffen Є_nH_{2n} war. Die Flüssigkeit wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen. Das Sieden begann bei 140°; ein Drittheil der Flüssigkeit ging bei 140 bis 155° über und die zwei anderen Drittheile bei 155 bis 160°. Die gröfste Menge der letzteren Portion destillirte zwischen 155 und 157°. Das specifische Gewicht bei 0° wurde = 0,753 gefunden. Die Zusammensetzung entsprach genau der Formel $\text{Є}_{10}H_{22}$. Die Dampf-

dichte wurde = 5,05 gefunden; die theoretische Dampfdichte ist = 4,916.

Ich mufs übrigens bemerken, dafs der hier von mir unter der Bezeichnung Diamylwasserstoff beschriebene Körper nahezu denselben Siedepunkt, dieselbe Dampfdichte und nahezu auch dasselbe specifische Gewicht bei 0° besitzt, wie das Amyl $(\Theta_5H_{11})_2$. Es wirft sich somit die Frage auf, ob der von mir beschriebene Diamylwasserstoff mit dem Amyl identisch oder isomer ist. Die Anwesenheit anderer Wasserstoffverbindungen von Alkoholradicalen liefs mich der Ansicht sein, dafs der von mir beschriebene Körper wirklich auch eine solche Wasserstoffverbindung ist. Ich habe übrigens diesen Körper zu einer Chlorverbindung $\Theta_{10}H_{21}Cl$ umgewandelt, welche bei 190 bis 200° siedet.

Aus den hier mitgetheilten Versuchen geht hervor, dafs die Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen entstehen läfst, unter welchen die folgenden erkannt wurden :

Amylen	Θ_5H_{10}	Amylwasserstoff	Θ_5H_{12}
Hexylen	Θ_6H_{12}	Hexylwasserstoff	Θ_6H_{14}
Heptylen	Θ_7H_{14}	Heptylwasserstoff	Θ_7H_{16}
Octylen	Θ_8H_{16}	Octylwasserstoff	Θ_8H_{18}
Nonylen	Θ_9H_{18}	Nonylwasserstoff	Θ_9H_{20}
Diamylen	$\Theta_{10}H_{20}$	Diamylwasserstoff	$\Theta_{10}H_{22}$.

Ich habe Grund zu glauben, dafs diese Kohlenwasserstoffe nicht die einzigen sind, und dafs die vom Amylen ausgehende Reihe sich ohne Unterbrechung noch vom Diamylen bis zum Triamylen und vielleicht weiter fortsetzt. Ich habe nicht alle diese intermediären Kohlenwasserstoffe isolirt; ich glaubte mich damit begnügen zu können, durch fractionirte Destillation einen einzigen zwischen dem Diamylen und dem Triamylen liegenden abzuscheiden. Ich habe eine erhebliche Menge eines Kohlenwasserstoffs erhalten, der nach mehreren

fractionirten Destillationen bei 178 bis 184° überging, und dessen Zusammensetzung und Dampfdichte ziemlich gut der Formel $Є_{12}H_{24}$ entsprachen.

Wie soll man sich die Bildung aller dieser Kohlenwasserstoffe bei dem in Rede stehenden Vorgang vorstellen? Wie ich schon oben in dieser Abhandlung hervorhob, habe ich mich ernstlich mit der Frage beschäftigt, ob diese Kohlenwasserstoffe nicht von der Einwirkung des Chlorzinks auf höhere Alkohole herrühren möchten, deren Dämpfe durch die Masse des Amylalkoholdampfs mit übergerissen würden. Diese Betrachtung veranlafste mich, den Amylalkohol, bevor ich ihn der Einwirkung des Chlorzinks unterwarf, sorgfältigst zu reinigen. Wenn auch diese neuen Versuche mir abermals eine kleine Menge von Kohlenwasserstoffen ergaben, die zwischen dem Amylen und dem Diamylen stehen, so würde ich doch geschwankt haben, ob die hier besprochene Auslegung der Thatsachen zu verlassen sei, wenn nicht andere Betrachtungen mich eine andere vorziehen liefsen.

Die Anwesenheit der Wasserstoffverbindungen von Alkoholradicalen — und namentlich die des Diamylwasserstoffs, dessen Nachweis mir ein Hauptresultat dieser Untersuchungen zu sein scheint — legt in unzweifelhafter Weise dar, dafs der in Besprechung stehende Vorgang complicirter ist, als man diefs bisher vermuthete. Diese Wasserstoffverbindungen können nur entstehen dadurch, dafs gewisse Amylenmolecule Wasserstoff verlieren, wie ich diefs weiter unten darlegen werde. Dann erscheint es aber auch natürlich anzunehmen, dafs bei der energischen Einwirkung des Chlorzinks auf den Amylalkohol gewisse Amylenmolecule gleichsam unterliegen: dafs die einen Wasserstoff verlieren, andere sich zu einfacheren Kohlenwasserstoffen spalten, welche als wahre Trümmer sich im Entstehungszustand mit anderen Amylenmoleculen vereinigen. So kann sich ein Amylenmolecul zu

$ЄH_2$ und $Є_4H_8$ spalten und diese Spaltungsproducte können durch Vereinigung mit zwei anderen Amylenmoleculen die Kohlenwasserstoffe $Є_6H_{12}$ und $Є_9H_{18}$ entstehen lassen. Man weifs, dafs die Bildung solcher complicirter zusammengesetzter Molecule bei energischen Einwirkungen, so z. B. bei der Einwirkung der Wärme auf gewisse Verbindungen, häufig vorkommt. Ich erinnere hier an die Bildung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation von verhältnifsmäfsig einfachen Verbindungen (Berthelot). Die energische Einwirkung des Chlorzinks auf den Amylalkohol ist in gewissem Grade vergleichbar den eben erwähnten energischen Einwirkungen.

Aufserdem schien es mir schwierig anzunehmen, dafs in dem bei 130° siedenden Amylalkohol noch wahrnehmbare Mengen von Octylalkohol und Nonylalkohol enthalten seien. Und die Anwesenheit des Nonylens in dem Gemische von Kohlenwasserstoffen ist von besonderer Bedeutung, denn eigentlich könnte das von mir erhaltene Octylen Dibutylen sein.

Diefs sind die Gründe, welche mich die oben angegebene Auslegung vorziehen liefsen. Es giebt noch eine dritte, nach welcher anzunehmen wäre, dafs die unter den Producten der Einwirkung des Chlorzinks auf den Amylalkohol gefundenen Kohlenwasserstoffe sich durch die Verdichtung von ganzen Amylenmoleculen bilden. Man könnte solche Verdichtungen durch folgende Formeln ausdrücken :

$$6\,Є_5H_{10} = 5\,Є_6H_{12},$$
$$7\,Є_5H_{10} = 5\,Є_7H_{14},$$
$$8\,Є_5H_{10} = 5\,Є_8H_{16},$$
$$9\,Є_5H_{10} = 5\,Є_9H_{18},$$
$$10\,Є_5H_{10} = 5\,Є_{10}H_{20}.$$

Ich ziehe indessen doch die Auslegung vor, welche eine Spaltung der Amylenmolecule zu einfacheren Kohlenwasser-

stoffen und eine Vereinigung der letzteren mit anderen Amylenmoleculen annimmt. Ich habe allerdings diese einfacheren Kohlenwasserstoffe nicht aufgefunden, aber man kann annehmen, dafs diese Spaltungsproducte sich im Entstehungszustand leicht mit Amylen vereinigen. Jedenfalls sieht man, dafs die Bildung des Diamylens nur als ein besonderer Fall eines allgemeineren Bestrebens des Amylenmoleculs auftritt, in den Zustand einer gesättigten Verbindung überzugehen, und dieses Bestreben wird noch nicht ganz befriedigt durch die Aufnahme der Molecule n $ꞒH_2$, sondern erst durch die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe $Ꞓ_nH_{2n}$ zu Wasserstoff-Verbindungen $Ꞓ_nH_{2n+2}$.

Wie entstehen diese Wasserstoff-Verbindungen? Das ist die zweite Frage, um deren Besprechung es sich handelt. Sie entstehen in Folge einer tiefer gehenden Zersetzung gewisser Amylenmolecule, einer Abgabe von Wasserstoff Seitens derselben. Diese jetzt weniger Wasserstoff enthaltenden Molecule legen sich zusammen und verdichten sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, die erst bei sehr hohen Temperaturen sieden. Man findet in der That unter den letzten Producten der Destillation des Gemisches von Kohlenwasserstoffen, die bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol entstehen, ölartige Körper von dicklicher Consistenz, die weniger Wasserstoff enthalten als der Formel $Ꞓ_nH_{2n}$ entspricht. Ein solches Product, welches oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers überdestillirte, enthielt 87,0 pC. Kohlenstoff und 13,1 pC. Wasserstoff. Ich füge hinzu, dafs die nach der Destillation des Amylalkohols über Chlorzink bleibende Masse im Allgemeinen schwarz ist, und dafs es namentlich der Wasserstoff ist, welcher aus dieser schwarzen Masse ausgetreten ist und die Sättigung der Kohlenwasserstoffe, so dafs diese als Wasserstoff-Verbindungen $Ꞓ_nH_{n+2}$ auftreten, vervollständigt.

Darstellung von Bromcalcium, Brombaryum, Bromstrontium, Brommagnesium, Bromlithium, Bromkalium und Bromnatrium;

von Dr. *F. Klein* aus Frankfurt a. M.

Da in neuester Zeit die Bromsalze immer mehr Eingang in die Photographie finden, so war ich darauf bedacht, die von J. v. Liebig in diesen Annalen CXXI, 222 vorgeschlagene einfache Methode der Darstellung der Jodsalze auf die Bereitung der Bromsalze anzuwenden, da die bis jetzt gebräuchlichen Darstellungsweisen manche Unannehmlichkeiten und Nachtheile in ihrem Gefolge haben. Stellt man nämlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser zertheiltes Brom eine Lösung von Bromwasserstoffsäure dar, so erhält man, wegen gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, bei nachfolgender Neutralisation (mit kohlensaurem Lithion, Kalk und Magnesia) stets schwefelsäurehaltige Producte. Andererseits ist die zur Darstellung der Bromsalze von Kalium und Natrium so bequeme Methode der Zersetzung von Eisenbromürbromid durch die kohlensauren Salze derselben zur Darstellung von Bromlithium nicht gut anwendbar, da man zur vollständigen Zersetzung des Eisenbromürbromids keinen Ueberschufs des theuren kohlensauren Lithions anwenden kann.

Darstellung von Bromcalcium. — Man übergiefst 1 Theil fein zerriebenen amorphen Phosphor in einer Reibschale mit der hinreichenden Menge Wasser (30 bis 40 Theilen), bringt Gefäfs und Flüssigkeit unter einen gut ziehenden Rauchfang und giefst nach und nach 12,5 Theile Brom hinzu. Das Brom verbindet sich mit dem Phosphor unter Feuererscheinung, die aber ganz ungefährlich ist, und

die Flüssigkeit erhitzt sich ziemlich bedeutend. Sobald nach jedesmaligem Zusatze von Brom die Reaction vorüber ist, rührt man gehörig mit dem Pistill um und fügt erst dann wieder Brom zu, wann die Flüssigkeit anfängt farblos zu werden. Ist alles Brom verbraucht, so bringt man Schale und Flüssigkeit auf ein Sand- oder Wasserbad, erhitzt so lange bis die anfangs braune Flüssigkeit wasserklar geworden ist, und versetzt sie dann mit einer Lösung von Brom in Wasser, bis die schwach hellgelbe Färbung nicht mehr verschwindet. Darauf wird die saure, von dem Bodensatze abgegossene Flüssigkeit mit verdünnter Kalkmilch bis zur Neutralisation versetzt. Aufangs verschwindet der sich bildende Niederschlag sogleich wieder; sobald aber ein bleibender Niederschlag sich eingestellt hat, fährt man mit dem Zusatz von Kalkmilch vorsichtig weiter, bis schwach alkalische Reaction eingetreten ist. Man filtrirt von dem Niederschlage ab, wascht genügend aus und dampft das Filtrat ab, wobei sich der kleine Ueberschufs von Aetzkalk durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft vollständig abscheidet. Nach nochmaliger Filtration und Abdampfen auf dem Wasserbad erhält man sehr schönes und reines Bromcalcium.

Als ich 16 Grm. amorphen Phosphor, 200 Grm. Brom und eine Kalkmilch von etwa 75 Grm. Aetzkalk verwandte, erhielt ich 230 Grm. Bromcalcium.

Der Vorgang ist leicht zu erklären : durch Einwirkung von Brom auf Phosphor und Wasser bildet sich Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure. Beim Neutralisiren mit Kalkhydrat entsteht unlöslicher phosphorsaurer Kalk und lösliches Bromcalcium.

Auf entsprechende Weise wird man bei der Darstellung von Brombaryum und Bromstrontium zu verfahren haben.

Darstellung von Brommagnesium. — Man neutralisirt die durch Einwirkung von 12,5 Theilen Brom auf 1 Theil

Phosphor bei Gegenwart von Wasser entstandene saure Flüssigkeit mit Magnesia alba vollständig, filtrirt vom Niederschlage ab, wascht aus, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade so stark wie möglich ein und trocknet über Schwefelsäure.

Als ich 150 Grm. Brom, 12 Grm. Phosphor und etwa 62 Grm. Magnesia alba verwandte, erhielt ich 250 Grm. wasserhaltiges Brommagnesium.

Darstellung von Bromlithium. — Um Bromlithium zu erhalten, stellt man zuerst eine Lösung von Bromcalcium auf oben gezeigtem Wege dar und versetzt sie mit einer zur vollständigen Zersetzung nicht hinreichenden Menge von kohlensaurem Lithion. Nach vierundzwanzigstündigem Stehenlassen fällt man den Ueberrest von Kalk mittelst einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Lithion aus.

Als ich 2,5 Grm. Phosphor, 30,8 Grm. Brom verwandte, die saure Flüssigkeit mit Kalkmilch neutralisirte, die abfiltrirte Flüssigkeit mit 14 Grm. kohlensaurem Lithion versetzte und den Rest von Kalk mit einer Lösung von kohlensaurem Lithion in Wasser vollständig ausfällte, erhielt ich nach dem Eindampfen und Trocknen über Schwefelsäure 50 Grm. wasserhaltiges krystallisirtes Bromlithium.

Darstellung von Bromkalium und Bromnatrium. — Ich versuchte auch die Darstellung von Bromkalium auf dem Wege, den Herr Mich. Pettenkofer zur Darstellung von Jodkalium mittelst schwefelsauren Kali's eingeschlagen hat (diese Annalen CXXI, 225). Ich bereitete nämlich eine Lösung von Bromcalcium und versetzte sie mit einer Lösung von 13 Th. schwefelsauren Kali's (auf 12,5 Th. Brom und 1 Th. Phosphor). Nach zwölfstündigem Stehenlassen filtrirte ich ab, wusch aus und engte das Filtrat ein. Darauf fügte ich so lange von einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali hinzu, als noch eine Trübung entstand, liefs den Niederschlag sich absetzen,

filtrirte und dampfte zur Krystallisation ab; dabei schied sich nun immerfort noch schwefelsaurer Kalk aus, und obgleich ich mehrere Male von dem ausgeschiedenen Gyps abfiltrirte, gelang es mir doch nicht, eine vollkommen gypsfreie Lösung zu erhalten. Die aus der eingedampften Lösung erhaltenen gröfseren Krystalle waren gypsfrei; die zur Trockne eingedampfte Mutterlauge aber lieferte ein etwas gypshaltiges pulverförmiges Bromkalium.

Ich hatte angewandt 100 Grm. Brom, 8 Grm. Phosphor, die nöthige Kalkmilch und 104 Grm. schwefelsaures Kali nebst einer geringen Menge kohlensauren Kali's; daraus erhielt ich 120 Grm. Bromkalium.

Entsprechend verfährt man bei der Darstellung von Bromnatrium.

Ueber das Vorkommen des Thalliums in salinischen Mineralwassern, insbesondere im Wasser des Nauheimer Sprudels;

von Prof. Dr. *R. Böttger.*

Das Vorkommen des Thalliums in der Natur schien sich seither nur auf einige wenige Kupfer- und Schwefelkiese, besonders auf die in Belgien unweit Theux, Namur und Philippeville, ferner auf die von Alois (Dép. d. Gard) und einige in Spanien vorkommende Pyrite, defsgleichen die bei Stolberg unweit Aachen vorkommenden und die aus dem Rammelsberge bei Goslar am Harze stammenden, sowie auf einige Lipari'sche Rohschwefelsorten zu beschränken, durch deren Verwendung zur Bereitung von schwefliger Säure es in

Schwefelsäurefabriken spurenweis zum Theil in den sogenannten Bleikammerschlamm gelangte, zum Theil schon vorher mit anderen flüchtigen Stoffen, insbesondere mit arseniger Säure vermischt, in der unmittelbar hinter den Kiesöfen befindlichen Vorkammer des eigentlichen Bleikammersystems als Flugstaub, in Form von schwefelsaurem Thalliumoxyd sich ablagerte. In solchem Bleikammerschlamme ward dieser Elementarstoff bekanntlich von dem Engländer Crookes auf spectralanalytischem Wege entdeckt, aber erst von dem französischen Chemiker Lamy als ein eigenthümliches *neues Metall* erkannt, von ihm in reinem Zustande dargestellt und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften näher erforscht. Durch die Herren Prof. Kuhlmann in Lille, Dr. Hasenclever in Aachen und Hüttendirector Knocke in Oker in den Besitz ausreichender Quantitäten solchen Flugstaubes und Kammerschlammes gelangt, bestrebte ich mich, aus denselben das Thallium auf eine wo möglich recht einfache und expeditive Weise zu gewinnen. Die bis dahin von mir ermittelten und als practisch erkannten Methoden sind bereits durch den Jahresbericht des physikalischen Vereins für das Rechnungsjahr 1861 bis 1862 (auf S. 58 u. 66) und durch wissenschaftliche Zeitschriften, unter anderen durch diese Annalen (CXXVI, 175 u. 266) sowie durch Dingler's polytechn. Journal (CLXVIII, 438 u. 444) vor Kurzem in die Oeffentlichkeit gelangt.

Während meiner mit wenigen Unterbrechungen seit vorigem Herbst fortgesetzten Untersuchungen über diesen Elementarstoff zu der Vermuthung geführt, derselbe werde in der Natur sicherlich, aufser mit Eisen, Kupfer und Schwefel vergesellschaftet, auch in Begleitung noch anderer, ihm chemisch nahe stehender Stoffe angetroffen werden, ward mir vor wenigen Wochen von unserer städtischen Salzmagazin-Verwaltung der Auftrag, ein angeblich aus Nauheim stam-

mendes, wegen seiner Benutzung zu Kältemischungen von unseren Conditoren „Eissalz" genanntes, sehr zerfliefsliches, schmutzig grauweifs aussehendes Salzgemisch der chemischen Analyse zu unterwerfen. Die Untersuchung dieses aus Nauheim stammenden, daselbst mit dem Namen „*Mutterlaugensalz*" bezeichneten Salzgemisches gab in der That die *Veranlassung zur Entdeckung des Thalliums,* als eines fast steten Begleiters der übrigen Alkalimetalle, in verschiedenen *salinischen Mineralwassern,* insbesondere dem des *Nauheimer Sprudels* *).

Unter dem Nauheimer Mutterlaugensalze hat man dasjenige Salzgemenge zu verstehen, welches sich aus der ihres Kochsalzgehaltes durch Verdunsten und Abdampfen beraubten Salzsoole des Sprudelwassers in der Winterkälte absondert und unter anderen besonders als „Badesalz" eine häufige Verwendung findet. Dieses Mutterlaugensalz besteht nach meiner Untersuchung, der Hauptmasse nach, aus Chlorkalium und Chlormagnesium, untermengt mit etwas Chlornatrium, und ist frei von Lithion- und Kalkerdesalzen. Dasselbe ist aufserordentlich zerfliefslich und ähnelt in seiner Zusammensetzung sehr dem in Stafsfurt vorkommenden „Carnallit" und dem gleichfalls daselbst in einem mächtigen Lager erbohrten sogenannten „Abraumsalze". Da in diesen beiden letztgenannten Salzen die Anwesenheit von Cäsium und Rubidium durch Prof. O. L. Erdmann früher bereits schon constatirt worden, so war zu vermuthen, es möchten diese zwei neuen, von Prof. Bunsen und Kirchhoff entdeckten Alkalimetalle auch in dem Nauheimer Mutterlaugensalze enthalten sein. In der That habe ich **dieses Salz als das wohlfeilste, ergiebigste und folglich geeignetste Material** zur Gewinnung von **Cäsium** und **Rubidium** erkannt! Beide Metalle sind in Gemeinschaft mit dem *Thallium* als

*) Vgl. die vorläufige Mittheilung in diesen Annalen CXXVII, 368. *D. R.*

Chlorverbindungen darin enthalten. Aufserdem habe ich auch im Badesalze von *Orb* (in Bayern), neben Cäsium und Rubidium, sowie im Mutterlaugensalze der Soole von *Dürrenberg* das *Thallium* angetroffen und es isolirt daraus gewonnen.

Da die Chlorplatindoppelverbindungen der genannten drei Metalle in Wasser äufserst schwer löslich sind, und zwar *am schwerlöslichsten die Thalliumverbindung*, so eignet sich das schon früher von Prof. Bunsen und Kirchhoff zur Abscheidung des Rubidiums und Cäsiums empfohlene Platinchlorid auch vorzugsweise zur Fällung dieser genannten drei Metalle aus den betreffenden Rohmaterialien.

Da ferner das Chlorthallium in Alkohol *unlöslich* ist, so läfst sich, wenn einem darum zu thun ist, dasselbe vorzugsweise und in einem etwas gröfseren Verhältnisse als solches bei gleichzeitiger Mitfällung von Chlorcäsium und Chlorrubidium der Fall sein würde, aus dem Nauheimer Mutterlaugensalze abzuscheiden, diefs auf die Art bewerkstelligen, dafs man genanntes Salz ein paar Mal mit 80procentigem Alkohol auskocht, das rückständige, völlig wieder getrocknete Salz in etwa der doppelten Menge destillirten Wassers in der Siedhitze auflöst, die Flüssigkeit filtrirt und zu dem *völlig erkalteten* Filtrate eine *unzureichende* Menge Platinchloridlösung fügt. Kocht man den dadurch entstehenden hellgelben Niederschlag mit ganz wenig (etwa seinem dreifachen Volumen) destillirten Wassers nur einige wenige Male (6 bis 8 Mal) aus, dann resultirt eine aus wenig Kalium- und verhältnifsmäfsig viel Thallium-Platinchlorid bestehende Doppelverbindung, während aus der *alkoholischen* Abkochung des Mutterlaugensalzes bei gleicher Behandlung nur Cäsium- und Rubidium-Platinchlorid, *frei von Thallium*, abgeschieden wird. Die Ausbeute von Platindoppelsalzen der genannten Metalle aus dem Nauheimer Rohmateriale ist so bedeutend, dafs

man aus einem einzigen Pfunde desselben im Durchschnitt 51 Gran *thalliumhaltiges* Kaliumplatinchlorid und 2 Drachmen 9 Gran *thalliumfreies* (nur durch wenig Kalium verunreinigtes) Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid, in Summa folglich 3 *Drachmen* der Platindoppelsalzverbindungen erhält.

Um aus thalliumhaltigen Rubidium- und Cäsium-Platindoppelsalzen das Thallium allein, und zwar als Sulfid, abzuscheiden, braucht man dieselben nur mit einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron in der Siedhitze zu behandeln. Sie werden dadurch schnell und vollständig gelöst. Fügt man zu einer solchen Lösung eine hinreichende Quantität Cyankalium und fährt mit dem Kochen noch einige Minuten lang fort, dann scheidet sich, unter gleichzeitiger Bildung eines Gemisches von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Platincyanür, sämmtliches Thallium als unlösliches schwarzes Sulfid ab.

Will man, mit *Umgehung* der Bildung von schwerlöslichen *Chlorplatindoppelsalzen*, das Thallium im Nauheimer Mutterlaugensalze *allein* abscheiden, so läfst sich diefs auf die Weise bewerkstelligen, dafs man das fragliche, am Besten zuvor erst mit Alkohol ausgekochte und wieder getrocknete Salz mit einer nicht allzu concentrirten Lösung von *Oxalsäure* einige Zeit lang in der Siedhitze behandelt, das Decoct filtrirt, dasselbe dann bis zur *stark vorwaltenden alkalischen Reaction* mit kohlensaurem Natron versetzt und schliefslich einen Strom gewaschenes Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet. Das Thallium scheidet sich dann (besonders leicht beim *Erhitzen* der Flüssigkeit) als Sulfid ab, und kann, selbst in der allergeringsten Menge, auf spectralanalytischem Wege sogleich deutlich erkannt, oder, bei Anhäufung einer etwas gröfseren Quantität, auf bekannte Weise, durch Umwandlung in die schwefelsaure Verbindung und Reduction dieser mittelst Zink, in rein metallischem Zustande hergestellt werden.

Bisher war man im Zweifel, welcher Platz dem Thallium im chemischen Systeme möchte anzuweisen sein, da dasselbe zufolge seiner Eigenschaften theils den Alkalimetallen sich näherte, theils seines grofsen specifischen Gewichtes wegen dem Blei nahe stehend, zu den sogenannten Schwermetallen zu gehören schien. Aus seinem von mir entdeckten, allem Anscheine nach sehr häufigen Vorkommen in salinischen Mineralwassern, und zwar meist in Begleitung der übrigen Alkalimetalle, nämlich des Cäsiums, Rubidiums, Kaliums und Natriums, ferner aus der Eigenschaft, an der Luft sowohl wie unter Wasser *sich aufserordentlich leicht zu oxydiren,* und der Eigenschaft seines Oxydes, *leichtlöslich* und *stark ätzend* wie die Oxyde der übrigen Alkalimetalle zu sein, so wie, dafs die wässerige Lösung seines kohlensauren Salzes, ähnlich der des Kali's und Natrons, *alkalisch* reagirt, dafs ferner seine phosphorsaure Verbindung *in Wasser löslich* ist und sein Sulfat mit der schwefelsauren Thonerde *einen octaëdrisch krystallisirenden Alaun* erzeugt, — alles dieses dürfte wohl die Annahme, das Thallium möchte jedenfalls zu der Klasse der Alkalimetalle zu zählen sein, als vollkommen gerechtfertigt erscheinen lassen.

Da man sich zur leichten Abscheidung des Rubidiums und Cäsiums aus den Mutterlaugen und Mutterlaugensalzen salinischer Wasser, sowie gewisser Lepidolithe, wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Platindoppelsalzverbindungen, mit Vortheil nur des verhältnifsmäfsig kostbaren Chlorplatins bedienen kann, und diefs meist nur mit einer nicht gar unbedeutenden Quantität durchzuführen ist, so glaube ich, dürfte schliefslich noch die Mittheilung des von mir seither befolgten Verfahrens, aus Platinblech und Platinabfällen aller Art unter grofser Ersparung an Säuren und in kürzester Zeit eine reine Chlorplatinverbindung zu erzielen, sowie aus den platinhaltigen Abwaschwassern jede Spur Platin in Gestalt

von fein zertheiltem Platinschwarz wieder zu gewinnen, hier ganz an seinem Platze sein.

Um verarbeitetes Platin, sei es in Blech- oder Drahtform, in Königswasser aufzulösen, bedarf es, selbst bei der Inangriffnahme ganz geringer Quantitäten, bekanntlich einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge starker Säuren und eines nicht unbeträchtlichen Zeitaufwandes, nicht zu gedenken des dabei massenhaften Auftretens lästiger Säuredämpfe. Man erleichtert sich diese unangenehme Operation aufserordentlich und vollzieht dieselbe in kürzester Zeit auf die Art, dafs man die aufzulösenden Platinabfälle mit dem dreifachen Gewichte metallischen Blei's in einem kleinen, aus gedrücktem dünnem Eisenblech bestehenden Schmelztiegel über einer gewöhnlichen Gaslampe oder einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug in Flufs bringt, eine Operation, die schon bei der Schmelztemperatur des Blei's aufserordentlich leicht von statten geht. Den geschmolzenen überaus spröden Regulus verwandelt man hierauf durch Zerstofsen in einem eisernen Möser in ein ganz feines, zartes Pulver, digerirt dasselbe, zur möglichsten Entfernung des Blei's, mit Salpetersäure, und löst dann das dabei resultirende, gehörig mit Wasser ausgesüfste, feine grauschwarze Pulver (dem durch die Behandlung mit Salpetersäure, wie lange diese auch andauern mag, nie sein Bleigehalt gänzlich entzogen werden kann) in der Wärme in Königswasser auf, was äufserst schnell und mit sehr wenig Säure zu bewerkstelligen ist. Die Chlorblei enthaltende Auflösung wird hierauf vorsichtig abgedampft, in Wasser aufgelöst, filtrirt und das Filtrat mit einem kleinen Ueberschufs von kohlensaurem Natron in der Kälte versetzt, und die Flüssigkeit dann durch Filtration von dem sich hierbei ausscheidenden kohlensauren Blei getrennt. Das schön gelbroth gefärbte Filtrat, aus *Natriumplatinchlorid* bestehend, kann als solches mit Vortheil, statt der einfachen

Chlorplatinlösung, als Fällungsmittel des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums in der vorhin erwähnten Weise direct benutzt werden.

Ist einem darum zu thun, aus diesem Natriumplatinchlorid oder aus den bei der Gewinnung von Rubidium und Cäsium in nicht unbedeutender Menge auftretenden platinhaltigen Abwaschwassern, sowie aus darin sich absetzenden schwerlöslichen gelben Platindoppelsalzen, jede Spur Platin wieder zu gewinnen, dann empfehle ich, statt der Reduction derselben mittelst Zink, sich folgenden Verfahrens zu bedienen, wonach man ein ungemein zartes, lockeres *Platinschwarz* gewinnt, das durch Behandlung mit einer ganz geringen Menge Königswasser in der kürzesten Zeit in reines Platinchlorid übergeführt werden kann. Man versetzt zu dem Ende obige Natriumplatinchloridlösung oder die erwähnten platinhaltigen Abwaschwasser nebst den darin abgesetzten gelben Niederschlägen *mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Natron*, fügt eine entsprechende Menge gewöhnlichen, im Handel vorkommenden *Stärkezucker* (bekanntlich eines der kräftigsten Reductionsmittel) hinzu, und kocht dann das Ganze so lange, unter fortwährendem Umrühren, bis die Flüssigkeitsmasse eine sammetschwarze Farbe angenommen. Hierauf übersättigt man dieselbe, zur besseren Abscheidung des äufserst lockeren, in der Flüssigkeit suspendirten Platinschwarzes, mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt noch einige Zeit, und süfst dann das nunmehr schnell zu Boden fallende Platin mit Wasser gehörig aus.

Ueber eine vereinfachte Methode der Gewinnung von Thallium aus dem Flugstaube der mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken, und einige neu entdeckte Eigenschaften und Verbindungen dieses Metalls;

von *Demselben.*

Seit der Veröffentlichung der in vorhergehendem Aufsatze erwähnten Darstellungsmethoden des Thalliums aus dem Bleikammerschlamme und Flugstaube einiger mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken, bin ich mehrfach bemüht gewesen, noch einfachere Verfahrungsweisen der Gewinnung dieses interessanten Elementarstoffes ausfindig zu machen, durch die es namentlich möchte möglich werden, *jede Spur* dieses immerhin verhältnifsmäfsig doch nur in sehr geringer Menge in jenen Rohmaterialien vorkommenden Metalles zu gewinnen. Durch eine von mir jüngst entdeckte höhere Schwefelungsstufe des Thalliums, als das von Lamy und Crookes beschriebene *grauschwarze* Thalliumsulfid, die sich insbesondere durch ihre gänzliche Unveränderlichkeit an der Luft und ihre Unlöslichkeit im Wasser, so wie durch ihre aufserordentliche Schwerlöslichkeit in Säuren vor jenem so leicht sich zersetzenden Sulfide auszeichnet, ist es mir gelungen, selbst die allerkleinste Spur Thallium dem genannten Flugstaube mit Leichtigkeit zu entziehen.

Der zu diesen Versuchen von mir benutzte Flugstaub stammte aus der der Actiengesellschaft „Rhenania“ unweit Stolberg bei Aachen gehörenden, gröfstentheils nur Pyrite von Theux verarbeitenden Schwefelsäurefabrik, und war mir durch die Liberalität des Hrn. Dr. Hasenclever in Aachen, des Generaldirectors jener Gesellschaft, in einer bedeutenden

Quantität übermittelt werden. Dieser Flugstaub, aus einer unmittelbar hinter dem Kiesofen jener Fabrik angelegten Vorkammer entnommen, besteht seiner Hauptmasse nach aus zum Theil festen, zum Theil lockeren Stücken schwefelsauren Eisenoxyds, ferner aus schwefelsaurem Zinkoxyd, arseniger und Arseniksäure, einer namhaften Menge mechanisch beigemischter Sand-, Kohlen- und Kiespartikel und Spuren von schwefelsaurem Thalliumoxyd. Letzteres bildet aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem schwefelsauren Eisenoxyde in diesem Flugstaube eine Art von Doppelsalz. Ueberhaupt scheint das Thalliumoxyd eine grofse Verwandtschaft zum Eisenoxyde zu haben und hält es, falls man genannten Flugstaub mit Wasser auskocht und die Auflösung dann durch kohlensaures Natron übersättigt, äufserst schwer, dem dadurch sich abscheidenden blafsgelben, aus Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Zinkoxyd bestehenden, stets aber auch noch etwas Thalliumoxyd enthaltenden Niederschlage das Thallium bis auf die letzte Spur zu entziehen.

In dem bekannten Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu gewissen sauer reagirenden oder absichtlich angesäuerten Metallsalzen, z. B. den Antimonoxydsalzen, den arseniksauren und arsenigsauren Salzen, den Kupfersalzen u. s. w., glaubte ich ein einfaches Mittel zu finden, aus der sauren Auflösung genannten Flugstaubes bei Hinzufügung von unterschwefligsaurem Natron (da dieses Salz die Eisen- und Zinksalze nicht zu fällen, respective in Sulfide überzuführen vermag) alles darin enthaltene Thallium möglicherweise als Schwefelmetall abzuscheiden. Meine Vermuthung fand ich bei näherer Prüfung auf das Vollständigste bestätigt. Kocht man nämlich den in einem eisernen Mörser auf das Feinste zerriebenen Flugstaub mit circa der vier- bis sechsfachen Gewichtsmenge destillirten Wassers gehörig aus und fügt dann zu der klar filtrirten und wiederum zum Sieden

gebrachten Flüssigkeit so lange kleine Portionen einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, bis die dadurch vorübergehend sich dunkel violett färbende Flüssigkeit vollkommen wasserhell und ungefärbt erscheint (d. h. bis alles Eisenoxydsalz in das Oxydulsalz übergeführt ist), so giebt sich in wenig Augenblicken in der Gesammtmasse eine Trübung, respective Gelbfärbung zu erkennen, die bei dann noch fernerem Zusatz von unterschwefligsaurem Natron und fortgesetztem Erhitzen in einer ziemlich massenhaften Abscheidung eines ungemein flockigen, sich leicht ablagernden mennigfarbenen Niederschlages ihr Ende erreicht. Sollte dieser Niederschlag bei fernerem Zusetzen von unterschwefligsaurem Natron anfangen, wiederum eine mehr schwefelgelbe Farbennüance anzunehmen, so hat man mit dem Hinzufügen von unterschwefligsaurem Natron aufzuhören; indefs dürfte es immerhin gut sein, eher etwas zu viel, als zu wenig von diesem Salze hinzuzusetzen, um sicher zu sein, alles Thallium an Schwefel gebunden ausgefällt zu haben. Der mennigfarbene Niederschlag besteht, meinen Untersuchungen zufolge, zum Theil aus einer höheren Schwefelungsstufe des Thalliums, aus Schwefelarsenik und mehr oder weniger mechanisch beigemischtem fein zertheiltem Schwefel. Süfst man diesen, vorher durch blofses Decantiren schon gröfstentheils seiner anhängenden Flüssigkeit und der mechanisch beigemischten Schwefelmilch beraubten Niederschlag auf einem Papierfilter durch anhaltendes Aufgiefsen heifsen Wassers gehörig aus und behandelt ihn dann in der Siedhitze mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron oder gewöhnlichem käuflichem Cyankalium, so lange, bis er eine rein grauschwarze Farbe angenommen, d. h. bis aller freie Schwefel und sämmtliches Schwefelarsenik gelöst, und er in die niedere Schwefelungsstufe, in das *bekannte* Sulfid übergeführt ist, dann hat man, nach dessen gehörigem Auswaschen, das Thallium in einer

Form, in welcher es sich durch verdünnte, mit etwas Salpetersäure versetzte Schwefelsäure leicht in das lösliche Sulfat verwandeln läfst, aus dem es dann durch Zink auf bekannte Weise in rein metallischen Zustand übergeführt werden kann. Dieses mennigfarbene, dem sogenannten Antimonzinnober in vieler Hinsicht gleichende Sulfid des Thalliums sieht man auch fast allemal, jedoch stets nur auf ganz kurze Augenblicke, entstehen, wenn man das bekannte grauschwarze Sulfid mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt. In reinem, an der Luft sich nicht oxydirendem Zustande erhält man es jedoch nur durch Behandlung eines sauren Thalliumoxydsalzes mit einer unzureichenden Menge unterschwefligsauren Natrons.

Die hier mitgetheilte Gewinnungsweise des Thalliums aus dem Flugstaube der mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken läfst, was die Leichtigkeit der Ausführung sowie die zu erzielende reichliche Ausbeute an reinem Metall anlangt, nichts zu wünschen übrig, verdient daher vor allen bisher bekannten, selbst den von mir früher empfohlenen Verfahrungsarten unbedingt den Vorzug. Indefs darf ich nicht unerwähnt lassen, dafs es mir auch noch nach einer anderweiten, gleichfalls sehr gute Resultate gebenden Methode gelungen ist, den mehrgenannten Flugstaub seines Thalliumgehaltes zu berauben. Versetzt man nämlich den zuvor in der Siedhitze mit einer hinreichenden Quantität *schwefliger Säure* behandelten und hierauf wiederum vollkommen erkalteten und filtrirten wässerigen Auszug des Flugstaubes gerade nur so lange mit einer Auflösung von *Jodkalium*, als man einen gelben Niederschlag (aufserordentlich schwerlösliches Jodthallium) sich abscheiden sieht, süfst diesen gehörig aus, vertheilt ihn hierauf in mit etwas Aetzkali versetztem Wasser und leitet durch dieses dann einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt auch hier die Abscheidung sämmt-

lichen Thalliums in der Form des bekannten grauschwarzen Sulfids.

Da schliefslich auch die Wahrnehmung einiger neuen, kürzlich gleichfalls von mir ermittelten Eigenschaften des metallischen Thalliums einiges Interesse gewähren dürfte, so ermangele ich nicht, obwohl meine Untersuchungen darüber noch nicht zum Abschlufs gelangt sind, derselben doch schon jetzt in der Kürze hier Erwähnung zu thun.

Bekanntlich gleicht das Thallium, hinsichtlich seiner leichten Oxydirbarkeit, den übrigen Alkalimetallen in hohem Grade, so zwar, dafs es sich sowohl an der Luft, wie im gewöhnlichen lufthaltigen destillirten Wasser fast augenblicklich oxydirt. Da mir nun daran gelegen war, eine Flüssigkeit ausfindig zu machen, in welcher das reine Metall, ohne sich mit der Flüssigkeit zu verbinden oder darin sich zu oxydiren und sich überhaupt zu verändern, ohne allen Gewichtsverlust sich möchte aufbewahren lassen, so brachte ich dünne Blechstreifen dieses Metalls mit den verschiedenartigsten, sowohl sauerstofffreien wie sauerstoffhaltigen, völlig neutral reagirenden Flüssigkeiten unter Abschlufs der Luft in Berührung, habe aber bis jetzt keine einzige ausfindig machen können, in welcher das Metall nicht partiell an Gewicht verloren hätte, respective von der Flüssigkeit mehr oder weniger angegriffen worden wäre, so dafs in allen Fällen durch geeignete Reagentien, insbesondere durch Jodkaliumlösung, dieses so aufserordentlich empfindliche Reagens, ferner durch Schwefelammonium u. s. w. darin die Anwesenheit einer Thalliumverbindung unzweifelhaft constatirt werden konnte. In rectificirtem *Steinöle* überzieht sich das Metall sehr schnell, ganz ähnlich wie längere Zeit unter demselben Oele aufbewahrtes Kalium, mit einer schmutzigen dunkelfarbigen Hülle; in chemisch reinem *Benzol* findet in kurzer

Zeit eine schwache Trübung desselben sowie ein Schwarzanlaufen des Metalles statt; in *Chloroform* sondert sich in einiger Zeit ein schmutzig graugelber feiner Niederschlag ab, während das Metall mifsfarbig anläuft; *absoluter Alkohol*, nur auf wenige Augenblicke mit dem Metalle in Contact gebracht, giebt bei Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung eine sehr augenfällige Thalliumreaction; ähnlich verhält sich das *Methyloxydhydrat.* In völlig neutralem alkoholfreiem *Essigäther* wird das Metall in kurzer Zeit angegriffen und auf seiner ganzen Oberfläche durch Hervortreten eines krystallinischen Gefüges stark moirirt, während der Essigäther nach wie vor vollkommen wasserhell bleibt, aber auf Thallium stark reagirt. Am Auffallendsten ist indefs das Verhalten des metallischen Thalliums zu reinem *absolutem Aether.* Bringt man einen dünn gewalzten, mit Fliefspapier ganz blank geputzten Streifen Thallium in ein mit jenem Aether gefülltes Cylinderglas, *so sieht man fast augenblicklich darin eine starke Trübung entstehen, es sondert sich beim Verschliefsen und hierauf erfolgendem Schütteln des Cylinderglases ein schmutzig gelbgraues fein krystallisirtes Pulver ab;* setzt man dieses Schütteln längere Zeit fort, so gewinnt man mit Leichtigkeit nicht unbedeutende Quantitäten solchen Absatzes, mit dessen näherer Untersuchung ich in diesem Augenblicke noch beschäftigt bin.

Ueber eine Verbindung des Cyans mit Phosphor;

von Dr. *H. Hübner* und *G. Wehrhane.*

Eine Verbindung des Cyans mit dem Phosphor war bis jetzt noch nicht bekannt, denn eine höchst unbestimmte und ungenügende Mittheilung von Cenedella (Journal de Pharmacie, Band XXI, S. 683 vom Jahr 1835) über einen Cyanphosphor wurde niemals als Nachweis einer solchen Verbindung betrachtet. Besonders zweifelhaft wird noch das Vorhandensein einer derartigen Verbindung, wie sie Cenedella beschreibt, dadurch, dafs sie Eigenschaften haben soll, die nicht mit denen des wirklichen Cyanphosphors, dessen Darstellung wir sogleich mittheilen werden, übereinstimmen.

Zur Darstellung des Cyanphosphors benutzten wir folgendes Verfahren. Es wurde vollständig getrocknetes Cyansilber mit der zur Umsetzung zu Dreifach-Cyanphosphor nöthigen Menge Phosphorchlorür, welches mit ganz trockenem Chloroform stark verdünnt war, in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 120 bis 140° erhitzt. Darauf wurde die Röhre geöffnet, das Chloroform abgedunstet und der Röhreninhalt in eine kleine Retorte mit Eingufsöffnung gebracht, die Retorte dann in ein Oelbad bis an die Eingufsöffnung getaucht und der Cyanphosphor mit Hülfe eines trockenen Stromes Kohlensäure und durch Erhitzen auf 160 bis 190° in den etwas aufrecht gerichteten Retortenhals getrieben.

Der Cyanphosphor setzte sich dann in zolllangen, glänzend schneeweifsen Nadeln oder sechsflächigen Tafeln ab. Nicht krystallinischen Cyanphosphor haben wir niemals be-

obachtet, während Cenedella seine Verbindung als einen derartigen Beschlag beschreibt.

Die Krystalle des Cyanphosphors besitzen, soweit wir vorläufig beobachtet haben, folgende Eigenschaften. Nur wenig erwärmt entzünden sie sich an der Luft und verbrennen mit hellem Licht. Mit Wasser, wässerigen Alkalien oder Säuren zersetzen sie sich so heftig wie die Chloride des Phosphors, unter Bildung von Blausäure, die leicht als Berlinerblau nachgewiesen werden kann, und in phosphorige Säure, welche mit Quecksilberchlorid erkannt wurde. Die Krystalle schmelzen und verflüchtigen sich ungefähr bei 190°.

Die Zusammensetzung dieser schönen Verbindung haben wir in folgender Art bestimmt. Die Krystalle wurden nach dem vollständigen Erkalten der Retorte in ein gewogenes Röhrchen gebracht, welches, gut verschlossen, dann gewogen wurde. Darauf wurde es offen in ein hohes, nur wenig mit Wasser angefülltes Becherglas gebracht, welches mit einer Glasschale bedeckt war. Durch Erwärmen des Wassers im Becherglas wurden Wasserdämpfe gebildet, die allmälig den Cyanphosphor zersetzten. Nachdem aller Cyanphosphor zerflossen war, wusch man das Röhrchen mit Salpetersäure aus und brachte das Waschwasser in das Becherglas. Der Inhalt desselben wurde dann im Wasserbad wiederholt mit Salpetersäure soweit als möglich abgedampft und die zurückbleibende Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt.

Zur Cyanbestimmung wurde in derselben Art in einem Röhrchen Cyanphosphor abgewogen und in eine mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gefüllte Röhre gebracht und zwar so, dafs das Röhrchen schwamm und vermöge eines abstehenden Randes das Heraufkriechen der Flüssigkeit an seinen Wänden verhinderte. Darauf wurde die Röhre zugeschmolzen und nun durch vorsichtiges Neigen der

Röhre der Cyanphosphor mit der Flüssigkeit zusammengebracht, dann die Röhre geöffnet und das gebildete Cyansilber bestimmt.

Diese Bestimmungen führten zur Zusammensetzung $P(CN)_3$, welche im Einklang mit den angeführten Zersetzungen steht.

Spätere Versuche müssen zeigen, ob es auch ein $P(CN)_5$ giebt; doch scheint uns das für geringe Anziehung des Phosphors zum Cyan sprechende Verhalten desselben, als Dampf sich nicht mit Cyan zu verbinden, auch hiergegen zu sprechen.

Augenblicklich sind wir damit beschäftigt, die Zersetzungen dieses in mancher Hinsicht sehr merkwürdigen Stoffes näher kennen zu lernen.

Laboratorium zu Göttingen, Juni 1863.

Ueber die Einwirkung der Hitze auf Aldehyd;

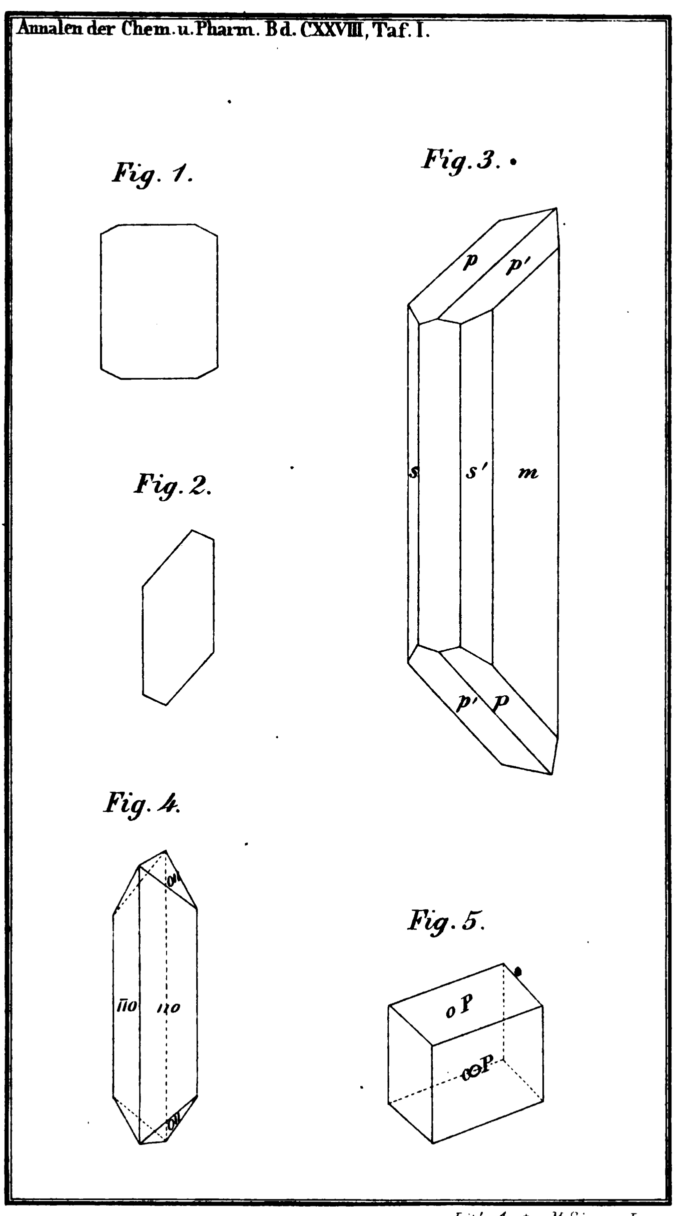
von *M. Berthelot* *).

Reines Aldehyd wird durch 100stündiges Erhitzen auf 160° vollständig zersetzt. Es tritt dabei kein Gas auf. Es bilden sich Wasser und ein harzartiges Product, dessen Zusammensetzung nahezu der eines Gemisches polymerer Kohlenwasserstoffe $n(C_4H_2)$ entspricht, welche analog oder identisch sein mögen mit denjenigen, die sich von dem Acetylalkohol und von dem Glycol bei der Einwirkung von Chlorzink auf diese Substanzen ableiten. Zugleich entstehen kleine Mengen Alkohol und einer Säure, welche Essigsäure zu sein scheint:

$$2\,C_4H_4O_2 + H_2O_2 = C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4.$$

*) Compt. rend. LVI, [illegible]3.

Ausgegeben am 10. November 1863.



Lith. Anst. v. M. Singer, Lpzg.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVIII. Bandes drittes Heft.

Ueber eine neue Reihe isomerer Verbindungen der Benzoëgruppe. — Nitrodracylsäure und deren Derivate;

von *J. Wilbrand* und *F. Beilstein.*

Wird Toluol anhaltend mit rauchender Salpetersäure gekocht, so erhält man neben nitrirtem Toluol eine krystallisirte Säure, welche die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure besitzt, aber in ihren Eigeschaften vollständig von letzterer verschieden ist. Wir haben schon im CXXVI. Bande dieser Annalen (Seite 255) diese Beobachtung mitgetheilt. Gleich nach dem Bekanntwerden unserer vorläufigen Notiz schrieb uns Herr Prof. Kolbe, dafs Herr Dr. Fischer in seinem Laboratorium zu demselben Resultate gelangt sei und auch bereits die neue isomere Amido- und Oxybenzoësäure dargestellt habe. Wir haben defshalb unser Augenmerk hauptsächlich auf die Beziehung der neuen Säure zur Benzoësäure gerichtet, und theilen im Nachfolgenden unsere bisherigen Erfahrungen mit.

Darstellung der Nitrodracylsäure.

In eine geräumige Retorte bringt man rauchende Salpetersäure und trägt unter beständigem Abkühlen das Toluol in kleinen Antheilen ein, indem man vor jedem neuen Zusatz den Eintritt der heftigen Reaction abwartet. Ist die Wirkung der Salpetersäure in der Kälte ziemlich erschöpft, so giefst man noch rauchende Salpetersäure nach, richtet den Hals der Retorte nach oben und verbindet ihn mit einem aufrechtstehenden Kühler. Man erhält die Flüssigkeit in der Retorte vier bis fünf Tage lang in gelindem Sieden und versieht dieselbe mit so viel rauchender Salpetersäure, dafs sie in der Hitze homogen bleibt. Ein Hellerwerden der Flüssigkeit und das Verschwinden der Untersalpetersäuredämpfe zeigen an, dafs es an Salpetersäure mangelt. — Nach vier bis fünf Tagen unterbricht man die Operation, giefst Wasser in die Retorte und destillirt das unangegriffen gebliebene Toluol und die meiste Säure ab. Ersteres wird bei der nächsten Operation wieder verwandt. Den Retorteninhalt schüttelt man mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit so oft durch, als letztere noch etwas löst. Man filtrirt den ammoniakalischen Auszug vom Nitrotoluol ab und fällt ihn mit Salpetersäure. Die rohe Säure reinigt man am Besten, indem man sie in Ammoniak löst, die Lösung stark verdünnt und durch Salpetersäure fällt. Nach drei- bis viermaligem Wiederholen dieser Operation braucht man die Säure nur noch ein- höchstens zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren, um sie absolut rein zu erhalten. Das Umkrystallisiren aus Wasser ist, wegen der geringen Löslichkeit der Säure darin, bei Arbeiten in nur einigermafsen grofsem Mafsstabe äufserst lästig. Das Umkrystallisiren der rohen Säure aus Alkohol ist auch wenig vortheilhaft. Es scheiden sich auf den Krystallen der Nitrodracylsäure Flocken

einer anderen Substanz ab, welche nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol sich entfernen lassen. Wir sind defshalb bei dem obigen Reinigungsverfahren stehen geblieben, welches bequem und rasch auszuführen ist und nur geringen Verlust an Material nach sich zieht, da Nitrodracylsäure in kaltem Wasser äufserst wenig löslich ist.

Die grofsen Quantitäten Mutterlauge, welche wir bei unseren Darstellungen erhalten hatten, wurden eingedampft und lieferten eine nicht unbeträchtliche Menge einer krystallisirten Säure, die in Wasser viel leichter löslich war als Nitrodracylsäure und möglicherweise Nitrobenzoësäure ist. Wir werden darüber später berichten.

Das zu unseren Versuchen dienende Toluol war aus Steinkohlentheer nach bekannten Methoden dargestellt und durch wiederholtes Rectificiren gereinigt. Es siedete constant bei 111°. Derselbe Siedepunkt wurde von der Mehrzahl der Chemiker beobachtet *). Trotzdem findet man in allen neuen Lehrbüchern den Siedepunkt des Toluols zu 103°,7, nach Church's fehlerhafter Angabe, verzeichnet. — Handelt es sich blofs um Darstellung der Nitrodracylsäure, so ist es klar, dafs das hierzu erforderliche Toluol nicht durch anhaltendes Fractioniren gereinigt zu werden braucht, da das niedersiedende Benzol beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure keine Säure liefert. Das Toluol und Nitrotoluol, welches beim Ausziehen der Nitrodracylsäure mit Ammoniak zurückbleibt, kann bei der nächsten Operation wieder verwandt werden, denn unseren Beobachtungen zufolge wird auch Nitrotoluol durch rauchende Salpetersäure zu Nitrodracylsäure oxydirt.

---

*) Gerhardt, Traité III, 566.

Nitrodracylsäure $C_7H_5(NO_2)O_2$.

Die Analyse der bei 100° getrockneten und nach dem oben angegebenen Verfahren gereinigten Säure, von verschiedenen Darstellungen, führte zu folgenden Resultaten :

1) 0,2536 Grm. gaben 0,4650 Grm. CO_2 und 0,0810 HO.

2) 0,2998 Grm. gaben 0,0842 HO.

3) 0,2832 Grm. gaben 0,5199 CO_2 und 0,0833 HO.

4) 0,4575 Grm. lieferten nach Dumas' Methode 31,5 CC. Stickstoff bei 10°,8 und 753,5 MM.

5) 0,3222 Grm. lieferten ebenso 22,5 CC. N bei 8,3° und 759,6 MM.

	Berechnet		Gefunden					Glénard u. Boudault*)
			1)	2)	3)	4)	5)	
C_7	84	50,3	50,0	—	50,1	—	—	52,34
H_5	5	3,0	3,5	3,1	3,3	—	—	3,46
N	14	8,4	—	—	—	8,1	8,4	8,00
O_4	64	38,3	—	—	—	—	—	—
	167	100,0.						

Demnach ist Nitrodracylsäure isomer mit Nitrobenzoësäure. Glénard und Boudault's Analyse weicht nur im Kohlenstoffgehalt von der Formel der Nitrobenzoësäure ab. Der Ueberschufs an Kohle kann von einer Verunreinigung, sehr leicht aber auch von einem Fehler der Analyse herrühren. Auch unsere ersten Analysen lieferten einen zu hohen Kohlenstoffgehalt und wir gelangten erst zu übereinstimmenden Resultaten, als wir die Substanz im Mörser mit feinem Kupferoxyd mischten und Kupferstücke vorlegten, welche durch Reduction von gekörntem Kupferoxyd dargestellt waren. Spiralen von Kupferblech erwiesen sich als ganz ungenügend zur Zerstörung der salpetrigen Dämpfe.

Die Nitrodracylsäure scheidet sich aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung in glänzenden, schwachgelblichen

*) Fortsetzung von Gmelin's Handbuch VI, 396.

Blättchen ab. Sie läfst sich nicht farblos erhalten und selbst aus dem weifsen Bleisalze abgeschieden behält sie einen schwachen Stich ins Gelbliche bei. Sie ist in Wasser viel weniger löslich als Nitrobenzoësäure und schmilzt erst bei 240° (Nitrobenzoësäure bei 127°). Aus der wässerigen Lösung ihrer Salze abgeschieden, stellt sie kleine blafsgelbe Blättchen dar. In Aether löst sie sich leicht, in heifsem Alkohol viel leichter als in kaltem.

Nitrodracylsaures Ammoniak $\text{Ɵ}_7H_4(N\Theta_2)(NH_4)\Theta_2 + 2\,H_2\Theta$, durch Lösen der Säure in concentrirtem Ammoniak dargestellt. Die erhitzte Lösung liefert beim Erkalten schwach rosenrothe, vielfach durchwachsene Blätter von starkem Glanze. Die Krystalle verwittern aufserordentlich leicht.

0,3082 Grm. der lufttrockenen Krystalle gaben 0,4278 CO_2 und 0,1481 HO.

	Berechnet		Gefunden
Ɵ_7	84	38,2	37,9
H_{12}	12	5,5	5,3
N_2	28	12,7	—
Θ_6	96	43,6	—
	220	100,0.	

Nitrodracylsaures Natron bildet grofse, in Wasser leicht lösliche gelbe Prismen, die Krystallwasser enthalten.

Das *Magnesiasalz*, durch Kochen von Nitrodracylsäure mit Magnesia usta dargestellt, bildet dicke grofse rhomboëdrische Krystalle.

Nitrodracylsaurer Kalk $\text{Ɵ}_7H_4(N\Theta_2)Ca\Theta_2 + 4\,H_2\Theta$ bildet farblose Nadeln, die leicht verwittern.

0,8791 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 130° 0,2472 Grm. $H_2\Theta$ und lieferten 0,0963 Grm. Kalk.

	Berechnet		Gefunden
$\text{Ɵ}_7H_4(N\Theta_2)Ca\Theta_2$	186	72,1	—
$4\,H_2\Theta$	72	27,9	28,0.
	258.		

$C_7H_4(NO_2)CaO_2$ entspricht 10,9 pC. Ca
Gefunden 10,9 pC. Ca.

Fischer giebt für das Kalksalz die Formel

$$C_7H_4(NO_2)CaO_2 + 4^1/_2\ H_2O.$$

Nitrodracylsaurer Baryt $C_7H_4(NO_2)BaO_2 + 2^1/_2\ H_2O$ bildet durchsichtige, dicke, gelbliche Säulen.

1,1089 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 130° 0,1748 H_2O und lieferten 0,4568 $BaOSO_3$.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_4(NO_2)O_2$	166	59,4	—
Ba	68,5	24,5	24,2
	234,5		
$2^1/_2\ H_2O$	45	16,1	15,8
	279,5	100,0.	

Nitrodracylsaures Blei. — Durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Blei und sehr vielem Wasser. Weifse, glänzende Nadeln. Wasserfrei.

0,3635 Grm. verloren beim Erhitzen auf 130° nichts an Gewicht und lieferten mit Salpetersäure übergossen und durch Schwefelsäure gefällt 0,2055 Grm. $PbOSO_3$. Das Salz verpuffte beim Erhitzen heftig.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_4(NO_2)O_2$	166	61,5	—
Pb	103,8	38,5	38,6
	269,8	100,0.	

Denselben Bleigehalt fanden auch Glénard u. Boudault und Fischer.

Das *Silbersalz* fällt als voluminöser weifser Niederschlag, durch Zusatz von salpetersaurem Silber zur Lösung des Ammoniaksalzes. Aus heifsem Wasser umkrystallisirt bildet es farblose Nadeln. Es ist wasserfrei.

Nitrodracylsäureäther $C_7H_4(NO_2)(C_2H_5)O_2$, durch Lösen der Säure in Alkohol und Einleiten von Salzsäure erhalten.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er grofse *Blätter.* Schmelzpunkt 57°.

0,2776 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,5607 CO_2 und 0,1258 HO.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	55,4	55,1
H_9	9	4,6	5,0
N	14	7,2	—
O_4	64	32,8	—
	195	100,0.	

Der Nitrobenzoëäther bildet Säulen, besitzt einen obstartigen Geruch (unser Aether ist geruchlos) und schmilzt schon bei 42°.

Nitrodracylsaures Methyl $C_7H_4(NO_2)(CH_3)O_2$, wie der Aethyläther dargestellt. Perlmutterglänzende Blättchen, farblos. Schmelzpunkt 96° (nitrobenzoësaures Methyl schmilzt bei 70°).

0,2789 Grm. gaben 0,5451 CO_2 und 0,1023 HO.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	53,0	53,3
H_7	7	3,9	4,0
N	14	7,7	—
O_4	64	35,4	—
	181	100,0.	

Nitrodracylsäureamid entsteht beim Erhitzen von Nitrodracylsäureäther mit concentrirtem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr. Farblose Krystallnadeln, die sich in Alkohol und Aether lösen, in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich sind, leichter noch in heifsem.

Die obigen Derivate sind gewifs dafür genügend, um den totalen Unterschied der Nitrodracylsäure von der isomeren Nitrobenzoësäure festzustellen Nicht nur die Salze der ersteren, sondern auch fast sämmliche andere Derivate derselben zeichnen sich durch die Schönheit ihrer Krystalle, durch ein auffallendes Krystallisationsvermögen, sehr vortheil-

haft aus von den isomeren Verbindungen der Nitrobenzoësäure. Wir haben für unsere Säure den ursprünglichen Namen von Glénard und Boudault behalten, weil es gerathen scheint, die weiteren Zersetzungsproducte derselben einstweilen von den isomeren Benzoëverbindungen zu scheiden. Namentlich gilt dieses für die Spaltungsproducte der Azo-Amidodracylsäure. Die Zahl der isomeren Körper ist hier viel beträchtlicher und so lange ein genaueres Studium die characteristischen Unterschiede derselben nicht festgestellt hat, wird es, um Verwirrungen zu vermeiden, gut sein, durch besondere Namen an die verschiedene Abstammung derselben zu erinnern. Wir betrachten defshalb sämmtliche hier zu beschreibende Körper als Derivate einer mit der Benzoësäure isomeren *Dracylsäure* $C_7H_6O_2$ und ergiebt sich dann die Nomenclatur derselben von selbst.

Amidodracylsäure $C_7H_5(NH_2)O_2$.

Die Reduction der Nitrodracylsäure durch Schwefelammonium ist unangenehm, wegen der stark gefärbten Producte, welche dieselbe liefert. Wir haben in dem Gemenge von Zinn und Salzsäure ein viel bequemeres und eleganteres Mittel gefunden, Nitrokörper zu reduciren, das auch bei anderen Gelegenheiten die Reduction durch Schwefelammonium in vortheilhaftester Weise ersetzen wird.

Man vermischt 1 Theil Nitrodracylsäure mit etwas mehr als 2 Theilen granulirtem Zinn und übergiefst das Gemenge in einem geräumigen Kolben mit concentrirter Salzsäure. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet und verläuft dann in wenigen Minuten von selbst, unter oft sehr stürmischem Aufschäumen der Masse. Die filtrirte Lösung im Wasserbade eingedampft liefert je nach der Concentration farblose längliche Blätter oder Säulen von salzsaurer Amidodracylsäure.

0,3329 Grm. lieferten mit Kalk geglüht 0,2745 AgCl.

Die Substanz enthielt kein Krystallwasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	—	—
H_8	8	—	—
N	14	—	—
Cl	35,5	20,4	20,4
O_2	32	—	—
	173,5.		

Um aus dieser salzsauren Verbindung die Amidodracylsäure abzuscheiden, versetzt man die Lösung derselben mit wenig überschüssigem Ammoniak und säuert mit Essigsäure an. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich dann die Amidodracylsäure in haarförmigen, vielfach durchschlungenen Fäden von röthlicher Farbe ab. Bei sehr langsamem Ausscheiden aus einer nicht zu concentrirten Lösung erhält man glänzende, concentrisch gruppirte Krystallbüschel, oft auch kleine Rhomboëder. Amidodracylsäure ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 186 bis 187° (197° Fischer?, Amidobenzoësäure bei 164 bis 165°), zersetzt sich aber schon etwas bei dieser Temperatur. Ihr so sehr characteristisches Aeufsere scheidet sie vollkommen von der Amidobenzoësäure.

In dem Verhalten der Nitrodracylsäure gegen Zinn und Salzsäure haben wir einen weiteren Unterschied derselben von Nitrobenzoësäure kennen gelernt. Behandelt man nämlich *Nitrobenzoësäure* in ganz derselben Weise, wie oben, mit Zinn und Salzsäure und dampft nach vollendeter Reaction die saure Flüssigkeit im Wasserbade ein, so erhält man weifse, glänzende Krystallblätter eines Doppelsalzes von salz-

saurer Amidobenzoësäure mit Zinnchlorür $C_7H_5(NH_2)O_2$, HCl $+$ 2 SnCl.

1) 1,7668 Grm. lufttrockener Substanz verloren nichts beim Trocknen bei 100° und lieferten 0,7404 Zinnoxyd.

2) 1,2982 Grm. lieferten eben so 0,5447 SnO_2.

3) 1,0560 Grm. bei 120° getrocknet gaben mit Kalk geglüht 1,2321 AgCl.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
$C_7H_8NO_2$	138	38,3	—	—	—
Cl_3	106,5	29,5	—	—	29,5
Sn_2	116	32,2	32,8	32,9	—
	360,5	100,0.			

Das Doppelsalz löst sich leicht in Wasser. Die Lösung scheidet aus Sublimatlösung Calomel aus. Durch Schwefelwasserstoff kann das Zinn entfernt werden und die Lösung liefert dann beim Abdampfen Krystalle von salzsaurer Amidobenzoësäure. Durch Behandeln mit Ammoniak und Essigsäure wurde daraus Amidobenzoësäure dargestellt, welche in den bekannten Warzen krystallisirte.

0,2175 Grm. gaben 0,4940 CO_2 und 0,1150 HO.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	61,3	61,9
H_7	7	5,1	5,8
N	14	10,2	—
O_2	32	23,4	—
	137	100,0.	

Während also das Product der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrodracylsäure beim Eindampfen nur salzsaure Amidodracylsäure liefert, bildet die salzsaure Amidobenzoësäure unter denselben Umständen ein Doppelsalz mit Zinnchlorür. Dieses abweichende Verhalten veranlafste uns, das Verhalten anderer reducirender Mischungen gegen obige

Säuren zu untersuchen und wir beobachteten hierbei einige Thatsachen, deren Aufzeichnung nicht überflüssig erscheint.

Nitrobenzoësäure wurde mit der erforderlichen Menge granulirten Zinks vermengt und mit Salzsäure übergossen. Durch Erhitzen wurde die Reaction unterhalten, aus dem Filtrate durch kohlensaures Natron das Zink ausgefällt und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf dem Wasserbade verdunstet. Wir erhielten Amidobenzoësäure in fast farblosen Warzen.

0,1507 Grm. lieferten 0,3358 CO_2 und 0,0709 HO.

	Berechnet	Gefunden
C	61,3	60,8
H	5,1	5,2.

Nitrodracylsäure wurde von dem Gemenge von Zink und Salzsäure gar nicht angegriffen.

Das Gemenge von Zink und Essigsäure wirkt auf beide Nitrosäuren erst in der Siedehitze ein. Hierbei entstehen neue intermediäre Verbindungen, vielleicht denen analog, welche Strecker durch Behandeln von Nitrobenzoësäure mit Natriumamalgam erhalten hat *).

Die Darstellung der Amidodracylsäure in der Seite 264 f. angegebenen Weise ist umständlich. Viel rascher kommt man zum Ziel, wenn man die saure Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensaurem Natron fällt und das Filtrat mit Essigsäure

*) Wir wollen bei dieser Gelegenheit bemerken, daſs Zink auch in alkalischer Lösung reducirend auf Nitrobenzoësäure einwirkt. Letztere wurde in überschüssigem Aetznatron gelöst und mit granulirtem Zink versetzt. Die Einwirkung wurde durch ein mehrtägiges Digeriren befördert. Aus der filtrirten Lösung fällte Salzsäure einen gelatinösen Niederschlag, der beim Trocknen ein orangegelbes Pulver darstellte. Die Analyse dieses Körpers führte zu Zahlen, welche in der Mitte lagen zwischen denen der Nitro- und der Amidobenzoësäure.

ansäuert. Sind die Lösungen nur einigermafsen concentrirt, so scheidet sich nach einigen Augenblicken Amidodracylsäure in *farblosen*, feinen Haaren aus, die sich durch Stehen sehr leicht röthen. Die Mutterlauge eingedampft liefert neue Mengen derselben. Der Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Natron ist nothwendig, weil das niederfallende Zinnoxydul sehr leicht Amidodracylsäure einschliefst. Man gewinnt letztere aus dem Zinnniederschlage durch Behandeln desselben mit heifser Sodalösung und Versetzen der alkalischen Lösung mit Essigsäure.

Ist schon die Amidodracylsäure in ihren physikalischen Eigenschaften vollständig von der Amidobenzoësäure verschieden, so findet auch in ihrem chemischen Verhalten ein wesentlicher Unterschied von letzterer statt. In der That soll nach Gerland *) Amidobenzoësäure mit festem Kali erhitzt anfangs ammoniakalische Dämpfe liefern, in welchen sich erst beim Erhitzen der Masse bis zur Glühhitze kleine Mengen Anilin nachweisen lassen, während, wie wir fanden, Amidodracylsäure mit festem Kali erhitzt sehr leicht in Kohlensäure und Anilin gespalten wird :

$$C_7H_7NO_2 = CO_2 + C_6H_7N.$$

Demnach steht Amidodracylsäure in der Mitte zwischen der Amidobenzoësäure und der isomeren Anthranilsäure, welche letztere schon beim raschen Erhitzen für sich in Kohlensäure und Anilin zerfällt.

Bei der Revision der Literatur über Amidobenzoësäure sind wir immer mehr in der Vermuthung bestärkt worden, dafs Amidodracylsäure schon früher bekannt und häufig mit der isomeren Amidobenzoësäure verwechselt worden ist. Chancel erhielt nämlich **) durch Kochen des Amido-

---

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1853, S. 457.

**) Daselbst für 1849, S. 359.

benzamids $\left(N\left\{\begin{matrix}C_7H_4(NH_2)O\\H_2\end{matrix}\right.\right.$, leider auch Carbanilamid, Phenylharnstoff genannt und daher oft mit dem eigentlichen Phenylharnstoff $N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right.$ verwechselt) mit Kali eine Säure von der Zusammensetzung der Amidobenzoësäure. Er nannte sie Carbanilsäure und beobachtete, dafs dieselbe beim Erhitzen mit Kali in CO_2 und Anilin zerfalle. — Gerland unterwarf die drei isomeren Säuren einer weiteren Untersuchung *) und sprach die Identität der Carbanilsäure mit Amidobenzoësäure aus. Carbanilsäure soll nach Gerland, entgegen den Angaben Chancel's, sich beim Erhitzen mit Kali wie Amidobenzoësäure verhalten und unterscheidet sich von der Amidobenzoësäure nur dadurch, dafs sie leichter in grofsen Krystallen zu erhalten ist. Später sucht Gerland **) diese Abweichung durch einen Dimorphismus der Amidobenzoësäure zu erklären. Nach diesen widersprechenden Angaben ***) ist es höchst wahrscheinlich, dafs Carbanilsäure weder Anthranil- noch Amidobenzoësäure, sondern wahrscheinlich Amidodracylsäure ist. Wir behalten uns die experimentelle Bestätigung dieser Vermuthung vor.

Azo-Amidodracylsäure $C_{14}H_{11}N_3O_4$.

Uebergiefst man eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Amidodracylsäure mit einer Lösung von Salpetrigäther (Alkohol der mit salpetriger Säure gesättigt ist), so scheidet

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1853, S. 456.

**) Daselbst für 1854, 415.

***) Man vergleiche z. B. Fortsetzung von Gmelin's Handbuch VI, S. 117 und S. 254, wo derselbe Körper (Carbanilsäure) einmal unter Benzaminsäure und dann unter Anthranilsäure abgehandelt wird.

sich, ganz wie es Griefs *) bei der isomeren Amidobenzoësäure beobachtete, sehr bald ein gelber, krystallinischer Körper ab. Nimmt die Menge desselben, auf Zusatz einer neuen Portion Salpetrigäther, nicht mehr zu, so filtrirt man ihn ab und wascht ihn so lange mit kaltem Alkohol, bis letzterer nicht mehr gefärbt abläuft.

Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet. 0,3297 Grm. desselben gaben 0,7113 CO_2 und 0,1352 HO.

	Berechnet		Gefunden
$Є_{14}$	168	58,9	58,8
H_{11}	11	3,9	4,5
N_3	42	14,7	—
$Θ_4$	64	22,5	—
	285	100,0.	

Die Azo-Amidodracylsäure ähnelt sehr der analogen Benzoëverbindung. Sie ist ebenfalls ein orangegelbes, fein krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und nur sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem. In ihrem Verhalten gegen Salzsäure und salpetrige Säure weicht sie aber vollständig von der Griefs'schen Verbindung ab.

Chlordracylsäure $Є_7H_5ClΘ_2$.

Uebergiefst man Azo-Amidodracylsäure mit concentrirter Salzsäure, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie bei der Azo-Amidobenzoësäure. Beim Erwärmen tritt Gasentwickelung ein und es scheidet sich ein röthlicher, krystallinischer Körper aus. Letzterer wurde abfiltrirt, in wenig Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand zwischen Uhrgläsern sublimirt. Wir erhielten prachtvolle, glänzende, weifse Schuppen, dem Naphtalin nicht

*) Diese Annalen CXVII, 3.

unähnlich. Sie wurden zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

0,3157 Grm. gaben 0,6236 CO_2 und 0,0979 HO.

	Berechnet		Gefunden
$Є_7$	84	53,7	53,8
H_5	5	3,2	3,4
Cl	35,5	22,7	—
$Θ_2$	32	20,4	—
	156,5	100,0.	

Chlordracylsäure ist selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, sehr leicht dagegen in Alkohol. Sie unterscheidet sich von den isomeren Chlorbenzoësäuren schon dadurch, dafs ihr Schmelzpunkt sehr nahe mit dem Verflüchtigungspunkte zusammenfällt. Es dürfte höchst interessant sein, die Umwandlung derselben in eine Säure $Є_7H_6Θ_2$ zu versuchen.

Das saure Filtrat von der Chlordracylsäure wurde abgedampft und lieferte Krystalle von salzsaurer Amidodracylsäure. Daraus wurde durch Behandeln mit Ammoniak und Essigsäure Amidodracylsäure dargestellt.

0,2668 Grm. gaben 0,5987 CO_2 und 0,1294 HO.

	Berechnet		Gefunden
$Є_7$	84	61,3	61,2
H_7	7	5,1	5,4
N	14	10,2	—
$Θ_2$	32	23,4	—
	137	100,0.	

Dafs der erhaltene Körper wirklich Amidodracylsäure war, ergab sich aus seiner Krystallform und seinem Schmelzpunkte. Demnach zersetzt sich Azo-Amidodracylsäure ganz der Azo-Amidobenzoësäure entsprechend :

$$Є_{14}H_{11}N_3Θ_4 + HCl = \underset{\text{Chlordracylsäure}}{Є_7H_5ClΘ_2} + \underset{\text{Amidodracylsäure,}}{Є_7H_7NΘ_2} + N_2$$

nur tritt neben einer Säure $C_7H_5ClO_2$ nicht Amidobenzoësäure, sondern Amidodracylsäure auf.

Dracylsäure (Benzoësäure?) $C_7H_6O_2$.

Azo-Amidodracylsäure wurde mit Alkohol übergossen und durch den zum Kochen erhitzten Alkohol ein Strom salpetriger Säure geleitet. Sehr bald verschwand die Azosäure, unter gleichzeitiger Entbindung von Stickstoff und einer tiefen Bräunung der alkoholischen Flüssigkeit. Als nur noch ein kleiner Rest der Azosäure unangegriffen geblieben war, wurde das Einleiten von salpetriger Säure unterbrochen, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in überschüssiger Sodalösung gelöst. Die eingedampfte Lösung lieferte auf Zusatz von Salzsäure einen rothen Niederschlag, der zweimal sublimirt wurde und dann weifse glänzende Nadeln und Flocken bildete. Setzt man das Einleiten von salpetriger Säure zu lange fort, so kann leicht ein Theil des neugebildeten Körpers in eine Nitrosäure umgewandelt werden.

0,3082 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Körpers gaben 0,7725 CO_2 und 0,1414 HO.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	68,9	68,5
H_6	6	4,9	5,1
O_2	32	26,2	—
	122	100,0.	

Demnach ist der entstandene Körper isomer mit Benzoësäure und seine Bildung erfolgt nach der Gleichung :

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2\,C_2H_6O + NHO_2 = 2\,C_7H_6O_2 + 2\,\underset{\text{Aldehyd.}}{C_2H_4O} + 2\,H_2O + N_4$$

Azo-Amidobenzoësäure liefert nach Griefs unter diesen Umständen Salylsäure. Unser Product ist jedenfalls keine Salylsäure, denn es liefert, wie Benzoësäure, ein in Nadeln

krystallisirendes Kalksalz, während Salylsäure nur ein warzenförmiges Kalksalz bildet. Da wir bis jetzt, nach unseren vorläufigen Erfahrungen, auch im Schmelzpunkt und in der Löslichkeit in Wasser, keinen wesentlichen Unterschied unserer Säure von der Benzoësäure zu finden vermochten, so wird dieselbe wohl nur *Benzoësäure* sein und die Isomerie hätte hier ihre Grenze erreicht. Namentlich die Krystalle des Kalksalzes unterstützen diese Vermuthung. Die Grenzen der Isomerie sind aber durch die Entdeckungen der letzten Jahre immer weiter hinausgerückt, die Unterschiede der isomeren Körper immer feinere geworden, und wir wagen daher die Identität unserer Säure mit Benzoësäure, so sehr diefs auch durch die bisherigen Beobachtungen wahrscheinlich gemacht wird, nur als eine Vermuthung auszusprechen, zu deren Prüfung neue und umfassende Versuche nothwendig sind.

Göttingen, den 15. August 1863.

Ueber das Atropin;

von Dr. *E. Pfeiffer* aus Jena.

Als ich im Sommer 1861 mit meinem Lehrer, Hrn. Prof. Ludwig in Jena, die Reactionen einiger Alkaloïde durchprobirte, welche für die gerichtliche Chemie ja fast die einzigen Anhaltspunkte zum Nachweis der letzteren bilden, fiel uns der stechende benzoësäureartige Geruch auf, den das Atropin beim Verbrennen gab *). Hr. Prof. Ludwig empfahl mir, eine

*) Auch Niemann beobachtete den Geruch von *Benzoësäure* bei der Verbrennung des Atropingoldchlorids (vgl. dessen Dissertation: Ueber eine neue organ. Base in den Cocablättern; Göttingen 1860).

kleine Menge dieses Alkaloïds mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu destilliren, um so vielleicht die flüchtige Säure zu erhalten. Wirklich trat nach kurzem Kochen der die Benzoësäure so häufig begleitende süfsliche Geruch auf, zugleich mit Oeltröpfchen, und nach länger fortgesetztem Kochen erschienen in dem vorgelegten Kölbchen schön irisirende Blättchen und Nadeln, welche durch ihren stechenden Geruch und durch ihre unter dem Mikroscop beobachtete Form sogleich als *Benzoësäure* erkannt werden konnten.

Es wurden nun in derselben Weise zwei Destillationen mit gröfseren Mengen von Atropin (2 bis 3 Grm.) ausgeführt, indem immer auf 2 Theile Atropin 5 Theile zweifach-chromsaures Kali und 15 Theile Schwefelsäurehydrat, die vorher mit dem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt worden war, angewandt wurden. Gleich nach dem Beginn des Kochens trat in der Vorlage der Geruch von Bittermandelöl auf; aus dem zuerst Uebergegangenen konnte durch Schütteln mit Aether auch eine geringe Menge eines gelblichen Oels, welches diesen Geruch besafs, sowie die Eigenschaft, sich mit Wasser milchig zu trüben und mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure verdunstet Krystallnadeln zu liefern, ausgezogen werden. Nach zehn Minuten langem Kochen hatte sich eine ziemliche Menge Benzoësäure als weifser Schaum auf der Oberfläche der grün gewordenen Flüssigkeit in der Retorte ausgeschieden und konnte durch Filtration und Auswaschen sogleich ganz weifs erhalten werden. Filtrat und Waschwasser wurden darauf bis fast zur Trockne destillirt und aus dem Uebergegangenen die Benzoësäure durch Schütteln mit Aether ausgezogen, an Natron gebunden und aus der concentrirten Lösung dieses Salzes mit Salzsäure wieder abgeschieden. So wurde durchschnittlich etwa $^1/_4$ vom Gewicht des angewandten Atropins als Benzoësäure erhalten.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure war genau 120°; das Silbersalz stellte perlmutterglänzende Nadeln dar; letzteres sowohl als die nochmals durch Umkrystallisiren gereinigte Säure gaben bei der Analyse Zahlen, wie sie von der *Benzoësäure* verlangt werden *).

Der Rückstand von der Destillation enthält den ganzen Stickstoffgehalt des Atropins als Ammoniak; es konnten keine anderen organischen Basen aufgefunden werden, denn nach der Destillation mit Natronlauge und Aufsammeln der flüchtigen basischen Dämpfe in Salzsäure konnte mit Platinchlorid nur Platinsalmiak, dessen Reinheit durch die Analyse auch erkannt wurde, erhalten werden.

Im Herbst 1862 setzte ich die Untersuchungen über das Atropin in Göttingen unter Leitung des Hrn. Prof. Geuther fort und führte seinen Vorschlag aus, eine Spaltung des Atropins durch die Einwirkung concentrirter Natronlauge zu versuchen.

Das zu den Versuchen henutzte Atropin war der von den früheren Versuchen übrig gebliebene Theil, es war gut krystallisirt und ganz weifs. Die Analyse ergab 70,2 pC. Kohlenstoff und 7,7 pC. Wasserstoff (Atropin verlangt 70,3 pC. Kohlenstoff und 8,0 Wasserstoff).

Ein Theil Atropin wurde mit einer Lösung von 6 Th. Natronhydrat in 15 Th. Wasser in einem mit einem Kühlrohr verbundenen Kölbchen erhitzt. An das andere Ende des Kühlrohrs war ein Kölbchen luftdicht angebracht, das durch

---

*) Ich kann leider die analytischen Daten nicht genauer mittheilen, da am Ende jenes Semesters das Notizbuch, welches sie enthielt, verloren ging. Hr. Prof. Ludwig aber hatte sich durch die Analysen von der Identität der betreffenden Säure mit der Benzoësäure überzeugt. — So kam es, dafs von diesen Versuchen nur die kurze Notiz veröffentlicht wurde, welches beim *Anfang* derselben ins „Archiv der Pharmacie" gekommen war.

ein zweites Rohr mit einem zweiten Kölbchen in Verbindung stand. In beide Vorlagen wurde verdünnte Salzsäure gegeben.

Nach etwa einstündigem Kochen (was anfangs am Besten unter fortwährendem Schütteln des Kölbchens geschieht) tritt ein Punkt ein, wo das vorher in Form öliger Tropfen auf der alkalischen Lösung schwimmende Atropin sich mehr zusammenballt und den Glaswänden anheftet; zur selben Zeit hören auch die früher vorhandenen in der Vorlage entstehenden Nebel auf. Nun unterbricht man die Operation, denn nun ist das ganze Atropin zerlegt in eine *flüchtige Basis* und in eine *Säure*, deren Natronsalz wir in dem immer mehr sich zusammenballenden, noch fast ungefärbten harzigen, auf dem überschüssigen Natron schwimmenden Kuchen vor uns haben. Weiteres Erhitzen würde eine Bräunung des letzteren unter Bildung secundärer Zersetzungsproducte zur Folge haben.

Zu dem nach dem Erkalten fest gewordenen Rückstand setzt man vorsichtig wenig Wasser, worin sich das überschüssige Natronhydrat zunächst löst, während das harzartige Natronsalz ungelöst oben schwimmen bleibt. So kann es mechanisch von der Hauptmenge des überschüssigen Natrons leicht befreit werden. Es wird dann in Wasser gelöst und mit Kohlensäure im Ueberschufs behandelt, darnach zur Trockne, zuletzt auf dem Wasserbade eingekocht und mittelst Alkohol von dem kohlensauren Natron getrennt. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde in einem kleinen im Wasserbade hängenden Kölbchen allmälig zur Trockne gebracht und dieses, nachdem die letzten Reste des flüchtigen Lösungsmittels noch durch Saugen entfernt waren, verkorkt. Das erkaltete Salz wurde nun in ganz absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung allmälig so viel Aether gesetzt, bis die eintretende Trübung (Abscheidung von Salz) nach dem Umschütteln eben wieder verschwand, und verkorkt 24 Stunden stehen gelassen.

Die von den geringen Mengen noch ausgeschiedener Salze klar abgegossene Lösung lieferte nach dem Eindunsten das reinere Natronsalz. Dasselbe stellt eine klare, firnifsartige, mit einem Stich ins Gelbbräunliche versehene Masse dar, die auch unter 0° nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Seine wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. In wenig Wasser löste es sich klar, auf Zusatz von mehr Wasser trat aber eine Trübung ein, wefshalb die Lösung nochmals filtrirt und das nach ihrem Eindampfen erhaltene Product erst als das reine Natronsalz angesehen wurde. — Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung die Säure, welche anfangs in öligen, später fest und krystallinisch werdenden Tröpfchen erscheint, ab. In kaltem Wasser ist dieselbe schwer löslich, sie kann defshalb durch Waschen mit demselben von dem Chlornatrium befreit werden. Darnach wurde sie in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst und filtrirt. Als Rückstand bleibt hierbei eine geringe Menge einer in Wasser schwer löslichen harzartigen braune Masse, die ebenfalls saurer Natur ist, da sie sich in kohlensaurem Natron löst und durch Säuren aus dieser Lösung wieder abgeschieden werden kann. Sie scheint ein aus der krystallisirten Säure entstandenes Nebenproduct zu sein, besitzt einen süfslich methartigen Geruch, den die noch nicht ganz reine krystallisirte Säure ebenfalls zeigt. — Die aus dem Filtrat blendend weifs abgeschiedene Säure krystallisirt wie die Benzoësäure in rhombischen Tafeln, ihr Schmelzpunkt liegt bei 98°, ihr Erstarrungspunkt bei etwa 95°. Schon bei 105° fängt sie an sich unzersetzt in weifsen Nadeln zu sublimiren. Ihr Dampf riecht stehend, der Benzoësäure ähnlich, jedoch mehr süfslich. Bei der Oxydation derselben mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure schien mehr der stechende Geruch der Benzoësäure aufzutreten.

Zur Analyse der Säure wurde Substanz von zwei Darstellungen verwandt. Bei der ersten Darstellung war nur halb so viel Atropin als bei der zweiten genommen worden, die geringe Menge von Säure im ersten Falle konnte nicht so genau gereinigt werden, als die zweite, sie war noch etwas durch die braune, oben erwähnte harzartige Substanz verunreinigt. Die Säure von der zweiten Darstellung war vollkommen weifs krystallisirt, dem Aussehen nach schien sie ganz rein.

Die Säure von der ersten Darstellung ergab bei der Analyse : 72,6 pC. Kohlenstoff, 5,9 pC. Wasserstoff, die Säure von der zweiten Darstellung : 73,6 pC. Kohlenstoff und 6,1 pC. Wasserstoff.

Da nun die Säure, wie ein besonderer Versuch zeigte, *stickstofffrei* ist, so würde man für sie unter Berücksichtigung der analytischen Resultate von der zweiten Säure die Formel : $C^{48}H^{24}O^{10}$ aufstellen müssen, welche 73,5 pC. Kohlenstoff und 6,1 pC. Wasserstoff verlangt.

Eine Vergleichung der beiden Analysen zeigt nun, da der Unterschied beider blofs dem der ersten Säure sichtbar beigemengten harzartigen Körper zuzuschreiben ist, dafs letzterer unter Verminderung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts eine Vermehrung im Sauerstoff bedingte, er also ein Oxydationsproduct ist. Da derselbe aber in Wasser ebenfalls, wenn auch in viel geringerem Grade als die krystallisirte Säure löslich ist, so kann immerhin, trotz dem völlig weifsen Aussehen derjenigen von der zweiten Bereitung, ihr eine geringe Menge dieser Verunreinigung noch angehaftet und eine Verminderung vom Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bedingt haben. Will man das annehmen, dann läfst sich für die reine Säure die Formel : $C^{20}H^{10}O^{4}$ aufstellen, welche verlangt : 74,1 pC. Kohlenstoff und 6,2 pC.

Wasserstoff. Die Säure würde dann zur *Cuminsäure* in derselben Beziehung stehen, wie die Acrylsäure zur Propionsäure.

Ihren Eigenschaften nach zeigt sie in der That eine gewisse Aehnlichkeit mit der Cuminsäure. Leider hat die Kostbarkeit des Materials nicht erlaubt, durch Darstellung einer neuen Menge diese Frage endgültig zu entscheiden.

Die bei der Behandlung des Atropins mit Natron sich bildende *flüchtige Basis* bleibt nach dem Verdunsten der in der Vorlage befindlichen Salzsäure als salzsaure Verbindung in prächtig concentrisch gruppirten, an den Rändern baumförmig auslaufenden Nadeln, die leicht an der Luft zerfliefsen, zurück. Sie ist das einzige Product, welches in der Vorlage gefunden wird. Von Spuren von aufsen zugekommenen Ammoniaks kann die Verbindung durch Auflösen in Aether und Alkohol und von einer sehr geringen Menge einer harzartigen Substanz durch Auflösen in Wasser und Filtriren gereinigt werden.

Die Menge der salzsauren Verbindung ist viel geringer als die des Natronsalzes. 2 Grm. Atropin lieferten 1,65 Grm. Natronsalz und nur 0,30 der salzsauren Verbindung.

Aus dem Chlorid kann die Base durch Natronlauge als eine ölige, schwach ammoniakalisch, eigenthümlich süfslich riechende Flüssigkeit abgeschieden werden. Die Lösung des Chlorids mit Platinchlorid versetzt liefert eine schmierig harzartige Platinverbindung, die zur Analyse ungeeignet schien. Mit Goldchlorid scheint ein in Wasser lösliches Doppelsalz zu entstehen. Die nur sehr geringen Mengen des Chlorids (durchschnittlich 0,1 Grm.) wurden zu drei Analysen verwandt. Es versteht sich, dafs aus ihnen nicht mit Sicherheit eine Formel aufgestellt werden kann, zumal wenn man die grofse Zerfliefslichkeit des Salzes bedenkt, aber sie geben doch ein ungefähres Bild vom Verhältnifs der Bestandtheile. Gefunden wurden : 54,4 pC. Kohlenstoff, 10,0 pC. Wasser-

stoff, 20,7 pC. Chlor und 10,1 pC. Stickstoff. Es bleibt nun noch ein Verlust von 4,8 pC., welcher wahrscheinlich von noch anhängendem Wasser herstammt. Darnach ist also die Base *sauerstofffrei.* Ihre wahre Formel indefs müssen weitere Versuche erst feststellen.

Das Resultat der Einwirkung des Natrons auf das Atropin ist also das, dafs dieses dabei zerlegt wird in eine *Säure* und in eine *Basis*, dafs es defshalb als ein *amidartiger* Körper zu betrachten ist.

Ueber das Atropin;

von *K. Kraut.*

Es ist seit, oder vielmehr schon vor der Entdeckung des Atropins bekannt gewesen, dafs dasselbe durch Alkalien und eben so durch concentrirte Säuren zersetzt wird. Dennoch war, als ich diese Arbeit begann, über die Spaltungsproducte nichts Sicheres bekannt; nur einzelne Andeutungen lagen vor, nach denen sich vermuthen liefs, dafs dieselben krystallisirbar sein könnten und dafs Eins derselben der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehöre. Als solche Andeutungen betrachtete ich die älteren Angaben über Krystallisirbarkeit der Atropin- und Daturinsalze, die Auffindung einer sublimirbaren, der Benzoësäure ähnlichen Säure in der Belladonna von W. Richter (Journal für practische Chemie XI, 33), die Beobachtung von H. Ludwig (N. Br. Arch. CVII, 129), dafs beim Erhitzen von Atropin mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Benzoësäure nebst einer flüchtigen Base gebildet werde, sowie endlich die Aehnlichkeit, welche

zwischen Cocaïn- und Atropin herrscht und auf welche die Entdecker des Cocaïns bereits hinweisen.

Die Versuche, welche ich im Nachstehenden beschreibe, sind durchaus nicht als abgeschlossen zu betrachten, indefs erscheint ihre Veröffentlichung dadurch geboten, dafs, wie ich gestern durch Herrn Obermedicinalrath Wöhler erfuhr, das Atropin auch von anderer Seite untersucht worden ist.

Wird Atropin mit heifs gesättigtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so verschwindet das Anfangs als Oel auf der Oberfläche schwimmende Atropin im Laufe von zwei bis drei Stunden vollständig. Die klare und farblose Lösung läfst beim Destilliren nach Zusatz von Wasser nur Spuren einer flüchtigen Base übergehen, der Rückstand scheidet beim Einleiten von Kohlensäure kohlensauren Baryt aus, der frei von organischer Substanz befunden wurde. Es bleiben nur Spuren von Baryt im neutralen Filtrat. Wird dasselbe nunmehr eingedampft, so hinterläfst es einen farblosen amorphen Firnifs, in dem sich erst nach mehrwöchentlichem Stehen neben Vitriolöl wenig kleine Krystallsterne zeigen. Dieselben sind schwieriger als der Rest in Wasser löslich und halten allen vorhandenen Baryt.

Der nach Entfernung der Krystalle bleibende Rest, die Hauptmasse betragend, ist ein unkrystallisirbares Salz, durch Spaltung unter Aufnahme von 2 At. Wasser aus dem Atropin entstanden. Seine Lösung in wenig Wasser trübt sich auf Zusatz von Salzsäure augenblicklich milchig und scheidet nach wenigen Secunden Nadeln einer Säure aus, während eine Base an Salzsäure gebunden in Lösung bleibt. Zur Trennung der Säure filtrirt man, und entzieht dem Filtrat durch wiederholtes Schütteln mit Aether den Rest der Säure. Ich bezeichne die Säure als Atropasäure, die Base als Tropin; die Formel für die Zersetzung ist folgende :

$$C^{34}NH^{23}O^{6} + 2HO = C^{18}H^{8}O^{4} + C^{16}NH^{17}O^{4}$$

Atropin — Atropasäure — Tropin.

Atropasäure. — Sie wird aus Weingeist leicht in luftbeständigen monoklinen Tafeln erhalten, an denen sich das Prisma ∞ P, das Klinopinakoïd (∞ P ∞), das Orthopinakoïd ∞ P ∞, sowie Spuren eines Klinodoma's finden, welches in oscillirender Combination mit dem Klinopinakoïd und dem Prisma eine sternförmige Zeichnung der Tafeln bildet. Aus Wasser krystallisirt sie in Nadeln von Benzoëgeruch, die bei $105^{1}/_{2}{}^{0}$ zum Oel schmelzen. Ihre stark sauer reagirende, heifs gesättigte Lösung trübt sich anfangs milchig, scheidet dann Oeltropfen aus und erstarrt noch vor völligem Erkalten zum Krystallbrei.

0,2015 Grm. aus Wasser krystallisirter Säure gaben 0,5345 CO^2 und 0,100 HO.

	Ueber Vitriolöl		Kraut
18 C	108	72,97	72,34
8 H	8	5,41	5,51
4 O	32	21,62	—
$C^{18}H^{8}O^{4}$	148	100,00.	

Hiernach ist die Atropasäure isomer mit Zimmtsäure. Sie bildet ein aufserordentlich schön krystallisirendes Kalksalz, welches (es konnten nur kleine Mengen vielleicht nicht völlig reiner Substanz zu den Versuchen verwandt werden) nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 115° 13,94 pC. Wasser verlor und dann 14,35 und 14,37 pC. Kalk hielt. Diese Bestimmungen deuten auf einen bei 115° noch nicht entweichenden Wassergehalt des Salzes ($C^{18}H^{7}CaO^{4} + 3$ Aq. = 14,43 pC. CaO).

Tropin. — Ich habe diese Base noch nicht im völlig reinen Zustande erhalten. Wird die oben erwähnte Lösung des salzsauren Tropins langsam verdunstet, so krystallisirt das Salz in Nadeln, die sich leicht wieder in Wasser lösen. Zusatz von Silberoxyd macht die Lösung stark alkalisch rea-

giren, ohne dafs Silber gelöst bleibt. Der beim Verdunsten des Filtrats bleibende krystallinische Rückstand hat Kohlensäure aufgenommen und scheint auch sonst weiter verändert zu sein, wenigstens gelang es bis jetzt nicht, aus ihm das chlorplatin-salzsaure Tropin wieder zu erhalten.

Aus der Lösung des salzsauren Tropins fällt Zweifach-Chlorplatin das Doppelsalz, welches, wenn es durch Erwärmen gelöst wurde, beim Erkalten in schönen orangerothen Krystallen anschiefst. Es ist zum rothgelben Pulver zerreiblich.

0,387 Grm. gaben 0,3614 CO^2 und 0,1735 HO.

0,491 „ „ 0,4515 „ „ 0,2075 „

0,3695 „ liefsen 0,101 Pt.

	Ueber Vitriolöl		Kraut	
16 C	96	26,28	25,47	25,08
N	14	3,83	—	—
18 H	18	4,93	4,98	4,70
4 O	32	8,76	—	—
3 Cl	106,5	29,16	—	—
Pt	98,7	27,04	27,33	—
$C^{16}NH^{17}O^4$, HCl, $PtCl^2$	365,2	100,00.		

Das salzsaure Tropin bildet auch mit Chlorgold ein gut krystallisirendes Doppelsalz. — Eine Zerlegung des Tropins scheint einzutreten, wenn es mit Barytwasser 17 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt wird, doch ist die Zersetzung nicht vollständig und das entstehende Product nicht flüchtig.

Bei anhaltendem Kochen von wässerigem Tropin verflüchtigen sich kleine Mengen der Base. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dafs das mit Barytwasser zerlegte Tropin ein schwach alkalisches Destillat liefert und dafs im Rückstande Spuren atropasaurer Baryt gelöst bleiben.

Das *atropasaure Tropin* ist unkrystallisirbar, bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüssig, fadenziehend, und zer-

fliefst in der Wärme. Es bewirkt in einer Lösung, die 2,23 pC. hält, keine Erweiterung der Pupille.

0,2162 Grm. gaben 0,4836 CO^2 und 0,1734 HO.

0,1805 „ über Vitriolöl getrocknete Substanz verloren bei 90° 0,010 Grm. = 5,54 pC. Wasser, bei 110° trat Zersetzung ein.

			Kraut
34 C	204	61,07	60,92
N	14	4,19	—
28 H	28	8,39	8,89
11 O	88	26,35	—
$C^{16}NH^{17}O^4$, $C^{18}H^8O^4$ + 3 Aq.	334	100,00.	

Von den 3 At. Wasser, welche diese Formel voraussetzt, konnten nur 2 At. (Rechnung = 5,38 pC.) bei 90° ausgetrieben werden.

Das Atropin wird auch durch Salzsäure zersetzt. Als es mit rauchender Säure vier Stunden im Wasserbade erhitzt war, zeigte Chlorplatin noch etwas Atropin an, während die noch zwei Stunden auf 105° erhaltene Lösung mit Chlorplatin Krystalle lieferte, denen des Tropindoppelsalzes gleichend. Auch hier war eine Säure gebildet und in Oeltropfen ausgeschieden, doch konnte ich dieselbe bislang nicht in Krystallen erhalten und mufs ihre Einerleiheit mit der Atropasäure daher vorläufig zweifelhaft lassen.

Ich habe im Anschlufs an die beschriebenen eine Anzahl von anderen Versuchen begonnen, welche indefs bei der beschränkten Zeit, welche ich derartigen Arbeiten widmen kann, nur langsam fortschreiten. Sie bezwecken die Einwirkung des Barythydrats bei Gegenwart von Wasser auf solche Substanzen festzustellen, welche bei 100° dadurch noch nicht zersetzt werden, beim Destilliren mit Aetzalkalien aber entferntere Zersetzungsproducte liefern. Glycin zeigte nach

22stündigem Erhitzen mit concentrirtem Barytwasser auf 155° eine beginnende Zersetzung unter Auftreten von Methylamin; Nicotin lieferte bei 170° eine Base, deren Platindoppelsalz vom Nicotinplatinchlorid abweicht; Morphin, Cinchonin bildeten bei 250 bis 265° kleine Mengen flüchtiger Basen. Ein bei Darstellung des Anilins nach Béchamp's Methode auftretendes Nebenproduct, welches ich früher aus einer Anilinfabrik erhielt und welches, wie ich jetzt gefunden habe, auch bei Anwendung von reinem Nitrobenzol regelmäfsig gebildet wird, spaltet sich bei 190° grade auf in eine flüchtige Base und eine Säure, deren Barytsalz mir in gut ausgebildeten Krystallen zur Untersuchung vorliegt.

Hannover, 13. Juli 1863.

Ueber das Katechin;

von *K. Kraut* und *G. van Delden.*

Wir wissen durch Neubauer *), dafs das Katechin nicht zu den Glucosiden zu rechnen ist und dafs es daher zu der s. g. Katechugerbsäure in anderer Beziehung steht, wie Gallussäure zur Gallengerbsäure. Die Formel $C^{17}H^{9}O^{7}$ + 3 Aq., welche Neubauer als einfachsten Ausdruck der procentischen Zusammensetzung des Katechins aufstellte, kann schon ihrer unpaaren Kohle- und Sauerstoffatome wegen nur die angegebene Bedeutung haben; wird sie verdoppelt, wie dieses z. B. Limpricht **) versucht, so verschwindet jede

*) Diese Annalen XCVI, 337.

**) Lehrbuch S. 655.

Beziehung des Katechins zu seinem Zersetzungsproduct, dem Brenzkatechin. Nimmt man mit Strecker*) an, dafs sich im Katechu zwei sehr ähnliche und homologe Säuren finden, deren Gemenge Neubauer untersucht habe, so erscheint es vorerst sehr unwahrscheinlich, dafs Neubauer aus verschiedenen Katechusorten stets ein solches Gemenge, seine Vorgänger (Hagen, Delffs, Zwenger) aber bald Deutero- bald Tritocatechusäure erhielten. Ganz unhaltbar erscheint aber Strecker's Ansicht, weil sie die Annahme einschliefst, dafs drei homologe Säuren bei der trockenen Destillation ein und dasselbe Zersetzungsproduct, das Brenzkatechin, das einemal neben Kohlensäure, das zweite- und drittemal neben dem Atomcomplex $C^4H^2O^4$ und $C^6H^4O^4$ liefern könnten. Ein solches Verhalten ist durch den Begriff der Homologie ausgeschlossen.

Das braune (Bombay-) Katechu eignet sich, weil es leichter zerreiblich ist, besser als das gelbe zur Darstellung des Katechins, die nach Wackenroder's Vorschrift**) leicht gelingt, wenn man zum Entfärben ausgewaschene und unter Wasser aufbewahrte Thierkohle anwendet, das beim Erkalten niederfallende Katechin *möglichst stark prefst* und rasch neben Vitriolöl trocknet. Wir haben sowohl das lufttrockene, wie das bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknete Katechin untersucht, glauben aber bei Aufstellung einer Formel letzteres vorzugsweise berücksichtigen zu müssen, da es die übereinstimmendsten Resultate gab.

a. Das bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknete Katechin besitzt eine der Formel $C^{24}H^{12}O^{10}$ entsprechende Zusammensetzung :

---

*) Diese Annalen CXVIII, 285.

**) Gmelin's Handbuch VI, 303, 2.

1.	0,4255	Grm.	gaben	0,9525	CO^2	und	0,1885	HO.
2.	0,3575	„	„	0,7970	„	„	0,161	„
3.	0,2675	„	„	0,597	„	„	0,1247	„
4.	0,3420	„	„	0,7522	„	„	0,158	„
5.	0,3345	„	„	0,7425	„	„	0,153	„
6.	0,312	„	„	0,699	„	„	0,1455	„

	Bei 100°		Kraut u. van Delden 1.	2.	3.	4.	5.	6.
24 C	144	61,01	61,05	60,80	60,86	60,00	60,53	61,10
12 H	12	5,09	4,91	5,00	5,18	5,13	5,08	5,18
10 O	80	33,90	—	—	—	—	—	—
$C^{24}H^{12}O^{10}$	236	100,00.						

	Neubauer Min.	Max.	Mittel	Zwenger Geschmolzen	Svanberg
C	60,95	61,64	61,34	61,36	61,66
H	5,04	5,51	5,21	4,83	4,72.

b. Trocknet man sehr lange bei 100°, wo nach Neubauer (bei Luftzutritt) das Katechin gelb wird, so gehen noch $^2/_3$ At. Wasser fort.

$$3\,C^{24}H^{12}O^{10} - 2\,HO = C^{72}H^{34}O^{28}.$$

			Neubauer		
72 C	432	62,61	62,86	62,54	62,44
34 H	34	4,92	5,40	5,17	5,16
28 O	224	32,47	—	—	—
$C^{72}H^{34}O^{28}$	690	100,00.			

c. Das von Zwenger bei 100° getrocknete und analysirte Katechin hielt 1 At. Wasser mehr als *a*, wohl defshalb, weil anhaltendes Trocknen nöthig ist, um alles Wasser fortzubringen.

			Zwenger
24 C	144	58,77	58,64
13 H	13	5,30	5,06
11 O	88	35,93	—
$C^{24}H^{12}O^{10}$, HO	245	100,00.	

d. Noch ein Atom Wasser mehr hielt Hagen's Katechin, gleichfalls bei 100° getrocknet.

			Hagen
24 C	144	56,69	56,85
14 H	14	5,51	5,20
12 O	96	37,80	—
$C^{24}H^{12}O^{10}$, 2 HO	254	100,00.	

e. Im Vacuum neben Vitriolöl getrocknetes Katechin, welches Delffs analysirte, hält 3 At. Wasser.

			Delffs
24 C	144	54,75	54,23
15 H	15	5,70	5,43
13 O	104	39,55	—
$C^{24}H^{12}O^{10}$, 3 HO	263	100,00.	

f. Dagegen gab die Analyse des neben Vitriolöl an der Luft getrockneten Katechins Resultate, welche der Formel $C^{24}H^{12}O^{10}$, 4 HO am nächsten stehen.

7.	0,371	Grm.	gaben 0,7225	CO^2	und	0,195	HO.
8.	0,3625	„	„ 0,7095	„	„	0,1845	„
9.	0,3352	„	„ 0,645	„	„	0,1745	„
10.	0,2805	„	„ 0,538	„	„	0,153	„
11.	0,3205	„	„ 0,620	„	„	0,170	„
12.	0,290	„	„ 0,562	„	„	0,1575	„

	Ueber Vitriolöl		Kraut u. van Delden 7.	8.	9.	10.	11.	12.
24 C	144	52,94	53,11	53,48	52,48	52,30	52,7	52,85
16 H	16	5,88	5,84	5,65	5,78	6,06	5,9	6,03
14 O	112	41,18	—	—	—	—	—	—
$C^{24}H^{12}O^{10}$, 4HO	272	100,00.						

Uebrigens haben wir auch in dem neben Vitriolöl getrockneten Katechin einmal 54,75, ein anderesmal 54,10 pC. Kohle gefunden, es scheint also unter günstigen Umständen noch 1 At. Wasser fortzugehen.

g. Das lufttrockene Katechin hält $^1/_2$ At. Wasser mehr, als das neben Vitriolöl getrocknete, ist also 2 $C^{24}H^{12}O^{10}$, 9 HO.

13. 0,196 Grm. gaben 0,3785 CO^2 und 0,1045 HO.
14. 0,193 „ „ 0,3695 „ „ 0,1080 „
15. 0,1535 „ „ 0,2950 „ „ 0,081 „
16. 0,404 „ „ 0,790 „

		Lufttrocken	Kraut u. van Delden 13.	14.	15.	16.	Neubauer		
48 C	288	52,09	52,66	52,21	52,40	52,05	52,46	52,78	52,58
33 H	33	5,97	5,92	6,21	5,86	—	6,09	6,08	6,18
29 O	232	41,94	—	—	—	—	—	—	—
2 $C^{24}H^{12}O^{10}$, 9 HO	553	100,00.							

h. Als lufttrockenes Katechin im luftfreien Wasserstoffstrome getrocknet wurde, verloren :

17. 0,9717 Grm. bei 100° 0,141 Grm. HO.
18. 1,1205 „ „ „ 0,165 „ „
19. 1,2825 „ „ „ 0,1935 „ „
20. 1,5995 „ „ „ 0,2575 „ „
21. 1,0315 Grm. bei 100° 0,1595 Grm., dann bei 105 bis 109° noch 0,0035, im Ganzen 0,163 Grm. Wasser.
22. 1,4385 Grm. verloren bei 105° 0,231 Grm. HO.

			Kraut u. van Delden 17.	18.	19.	Neubauer
2 $C^{24}H^{12}O^{10}$	472	85,35	—	—	—	—
9 HO	81	14,65	14,51	14,72	15,09	15,35
2 $C^{24}H^{12}O^{10}$, 9 HO	553	100,00.				

			Kraut u. van Delden 20.	21.	22.	Neubauer
$C^{48}H^{23}O^{19}$	463	83,73	—	—	—	—
10 HO	90	16,27	15,91	15,80	16,06	15,85
$C^{48}H^{23}O^{19}$, 10 HO	553	100,00.				

In allen Fällen wurde das Trocknen fortgesetzt, so lange noch irgend eine Gewichtsabnahme bemerkbar war; es dauerte

bei keinem der angeführten Versuche unter 12 Stunden. Der gröfsere Verlust, der bei den Versuchen 20 bis 22 stattfand, erklärt sich unserer Ansicht nach durch eine beginnende Molecula因änderung des Katechins, nämlich durch theilweise Umwandlung desselben in Katechuretin.

i. Neben Vitriolöl verlor das lufttrockene Katechin kleine Mengen Wasser, nämlich :

23. 1,5225 Grm. in fünf Tagen 0,034 Grm. = 2,23 pC.
24. 4,47 Grm. in zwei Tagen 0,067 Grm. = 1,49 „
25. 1,629 Grm. in zwei Tagen 0,026 Grm. = 1,59 „

$^1/_2$ At. Wasser würde 1,63 pC. betragen. — Bei längerem Stehen neben Vitriolöl traten Gewichtsschwankungen ein, in der Weise, dafs anfangs noch etwa eben so viel Gewichtsverlust, dann aber eine regelmäfsige Gewichtszunahme beobachtet wurde.

Die Erscheinungen, welche eintreten, wenn man Katechin mit verdünnter Schwefelsäure kocht, hat Neubauer sehr genau beschrieben. Wir haben festgestellt, dafs dabei unter Wasseraustritt nur ein einziges Zersetzungsproduct aus dem Katechin erzeugt wird, welches wir als *Katechuretin* *) be-

---

*) Sacc (Compt. rend. LIII, 1102; Dingler's polytechn. Journal CLXIII, 146) hat in voller Unkenntnifs von Neubauer's Untersuchung als Katechuretin ein Product beschrieben, welches er zu 54,6 pC. durch Kochen von gelbem Katechu mit verdünnter Schwefelsäure erhielt. Daneben lieferte ihm das Katechu 5,5 pC. weinsteinsaure Salze und 37 pC. Traubenzucker. Wir können über den Traubenzuckergehalt des gelben Katechu's nichts aussagen; das braune Katechu ist völlig frei davon, aber liefert, insofern es Katechin enthält, beim Kochen mit Säuren das braune Zersetzungsproduct. Wir haben den von Sacc gewählten Namen beibehalten, bemerken aber, dafs Neubauer, nicht aber Sacc dasselbe entdeckt und dafs Letzterer es weder im reinen Zustande kannte, noch seine Bildungsweise richtig auffafste.

zeichnen. Da Neubauer schon bemerkt hatte, dafs wässerige Säuren Katechin nur schwierig vollständig zersetzen, so haben wir Katechin in Weingeist gelöst und in die siedende Lösung gleichzeitig Wasserstoff- und Salzsäuregas eingeleitet. Sie erstarrt nach ein bis zwei Stunden zu einem braunen Brei, den man mit Weingeist und kochendem Wasser auswascht, prefst und an der Luft, dann bei 100⁰ im Wasserstoffstrome trocknet. Bei Luftzutritt auf 100⁰ erhitzt würde er Zersetzungen erleiden.

k. 26. 0,2365 Grm. gaben 0,569 CO^2 und 0,1045 HO.
27. 0,2855 „ „ 0,692 „ „ 0,126 „
28. 0,2680 „ „ 0,6505 „ „ 0,116 „
29. 0,3645 „ „ 0,8975 „ „ 0,1525 „

	Bei 100⁰		Kraut u. van Delden			
			26.	27.	28.	29.
24 C	144	66,05	65,61	66,10	66,19	67,15
10 H	10	4,59	4,91	4,90	4,81	4,64
8 O	64	29,36	—	—	—	—
$C^{24}H^{10}O^8$	218	100,00.				

l. Das lufttrockene Katechuretin hält 3½ At. Wasser, es ist also 2 $C^{24}H^{10}O^8$, 7 HO :

30. 0,2705 Grm. gaben 0,575 Grm. CO^2 und 0,1385 HO.
31. 0,4155 „ „ 0,8725 „ „ „ 0,2045 „

	Lufttrocken		Kraut u. van Delden	
			30.	31.
48 C	288	57,73	57,23	57,27
27 H	27	5,41	5,69	5,47
23 O	184	36,86	—	—
2 $C^{24}H^{10}O^8$, 7 HO	499	100,00.		

m. Ueber Vitriolöl getrocknetes Katechuretin gab einmal Resultate, welche ½, ein anderesmal solche, welche 1½ At. Wasser in ihm anzeigen.

32. 0,352 Grm. gaben 0,8295 CO^2 und 0,179 HO.
33. 0,338 „ „ 0,8050 „ „ 0,1645 „

	Ueber Vitriolöl		Kraut u. van Delden 32.	33.
48 C	288	64,72	64,26	64,95
21 H	21	4,72	5,65	5,41
17 O	136	30,56	—	—
2 $C^{24}H^{10}O^8$, HO	445	100,00.		

34. 0,218 Grm. gaben 0,4985 CO^2 und 0,101 HO.
35. 0,277 „ „ 0,6325 „ „ 0,121 „
36. 0,2085 „ „ 0,4815 „ „ 0,098 „

	Ueber Vitriolöl		Kraut u. van Delden 34.	35.	36.
48 C	288	62,20	62,36	62,27	62,98
23 H	23	4,97	5,15	4,85	5,27
19 O	152	32,83	—	—	—
2 $C^{24}H^{10}O^8$, 3 HO	463	100,00.			

Das lufttrockene Katechuretin verlor bei anhaltendem Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100° 14,51 pC. Wasser. Der obigen Formel gemäfs sollte der Verlust 7 At. = 12,6 pC. betragen, aber die getrocknete Substanz zeigte auch einen aufsergewöhnlich hohen Kohlegehalt (Analyse 29).

n. Versetzt man in Wasser vertheiltes Katechin mit Bromwasser, so lange die Farbe des Broms noch verschwindet, so färbt sich das Katechin gelbroth und wird unlöslich in kochendem Wasser. Das gewaschene und anfangs an der Luft, dann bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknete Product ist ein röthlich-gelbbraunes Pulver, dem Katechuretin ähnlich.

37. 0,429 Grm. gaben beim Erhitzen mit Salpetersäure uud Silbersalpeter auf 160 bis 170° 0,6082 Grm. geschmolzenes Bromsilber, in dem 0,2588 Grm. Brom gefunden wurden. Hiernach ist das Product *Bromkatechuretin* = $C^{24}Br^4H^6O^8$; berechnet 59,92 pC., gefunden 60,32 pC. Brom.

Wenn nach der vorstehenden Untersuchung dem Katechin die Formel $C^{24}H^{12}O^{10}$, dem Katechuretin die Formel $C^{24}H^{10}O^{8}$ ertheilt werden mufs, so wird das Letztere damit isomer mit Strecker's Piperinsäure. Wie wir gefunden haben, wird aus Katechin durch Schmelzen mit Kalihydrat Protokatechusäure erhalten, beide Körper, das Katechin und die Piperinsäure, scheinen also auch eine ähnliche Constitution zu besitzen. Das Katechin enthält den Atomcomplex des Brenzkatechins zweimal, oder, wie uns wahrscheinlich dünkt, den Atomcomplex des Brenzkatechins neben dem der Pyrogallussäure.

Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover,
Juli 1863.

Ueber das Wurmsamenöl;

von *K. Kraut* und *Wahlforfs.*

Das Wurmsamenöl besitzt, wenn es durch anhaltendes Kochen mit weingeistigem Kali von harzartigen Bestandtheilen befreit ist, ein geringes Rotationsvermögen nach links, für 100 Millimeter Oel 2⁰,1 betragend. Es gelang uns nicht, durch gebrochene Destillation aus dem Oel einen inactiven Bestandtheil auszusondern. — Wird das mit weingeistigem Kali gereinigte, wiederholt mit Wasser geschüttelte und vollständig entwässerte Oel der Destillation unterworfen, so zeigt sich das Destillat durch Wassergehalt getrübt. Diese Beobachtung erklärt, wefshalb bei den Analysen des Wurmsamenöls stets mehr Kohle gefunden wurde als der Formel $C^{20}H^{18}O^{2}$ entspricht; der Mehrgehalt an Kohle rührt davon her, dafs

ein kleiner Theil der Verbindung $C^{20}H^{18}O^2$ sich beim Destilliren in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$ zerlegt. Da dieser letztere nahezu denselben Siedepunkt besitzt, wie das sauerstoffhaltige Oel, so ist eine Trennung durch gebrochene Destillation nicht ausführbar.

Wie einer von uns früher mittheilte*), wurde die Dampfdichte des Wurmsamenöls im hiesigen Laboratorium der obigen Formel entsprechend zu 5,49 im Mittel gefunden (Rechnung für $C^{20}H^{18}O^2$ = 5,34). Wir haben nunmehr auch den von Völckel**) als Cynèn, $C^{12}H^9$, beschriebenen Kohlenwasserstoff mit Hülfe von wasserfreier Phosphorsäure aus Wurmsamenöl dargestellt. Der Siedepunkt wurde zu 172 bis 174°, die Zusammensetzung folgendermafsen gefunden :

0,235 Grm. gaben 0,7605 CO^2 und 0,253 HO.

			Kraut u. Wahlforfs	Völckel
20 C	120	88,23	88,26	88,74
16 H	16	11,77	11,96	11,14
$C^{20}H^{16}$	136	100,00	100,22	99,88.

Dampfdichte gefunden zu 4,62, berechnet für $C^{20}H^{16}$ zu 4,71. — Dieser Kohlenwasserstoff besitzt kein Rotationsvermögen.

Vermischt man Wurmsamenöl mit einer gesättigten Lösung von Zweifach-Jodkalium, so erstarrt das Gemenge nach einigem Stehen zu einem Brei von dunkelen grünlich-metallglänzenden Nadeln. Dieselben lassen sich nur durch Auspressen, nicht durch Umkrystallisiren reinigen, halten sich bei Luftabschufs unverändert, aber zerfliefsen an der Luft auch neben Vitriolöl unter Abgabe von Oel- und Joddämpfen zur braunen schmierigen Masse. Sie werden durch Wasser

---

*) Archiv für Pharmacie CXI, 104.

**) Diese Annalen LXXXIX, 358.

besonders beim Erhitzen rasch zersetzt und geben an unterschwefligsaures Natron etwa ³/₄ ihres Jodgehalts ab. Die Analysen der stark geprefsten, also natürlich nach öl- und jodkaliumhaltigen Krystalle ergaben nach Abzug des Jodkaliums im Mittel 42,56 pC. C, 7,51 H, 39,57 J und 10,36 O, Zahlen, welche sich auf die Formel $C^{20}H^{18}O^2$, 2 HO + J zu beziehen scheinen (Rechnung : 40,13 pC. C, 6,69 H, 42,47 J und 10,71 O). Das durch Zersetzung dieser Krystalle mit weingeistigem Kali erhaltene Oel von 5,32 Dampfdichte hielt 80,04 pC. C, 11,73 H, war also wie das Wurmsamenöl selbst zusammengesetzt und ohne Zweifel wieder ein Gemenge der beiden Verbindungen $C^{20}H^{18}O^2$ und $C^{20}H^{16}$.

Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover, Juli 1863.

Ueber einige Reactionen des Benzoylwasserstoffs;

von *A. H. Church* *).

Einwirkung von Natrium auf Benzoylwasserstoff. — Es ist beobachtet worden, dafs bei dem Erhitzen von Natrium mit reinem Benzoylwasserstoff sich kein Wasserstoff entwickelt, obgleich das Metall sich auflöst. Gerhardt hat in seinem *Traité de chimie organique* bei der Anführung dieser Beobachtung, wegen der Sonderbarkeit eines solchen Verhaltens, einen Zweifel bezüglich der Richtigkeit derselben angedeutet. Die Sache erfordert offenbar weitere Aufklärung, aber die

*) Philosophical Magazine [4] XXV, 522.

Geneigtheit der fraglichen Substanzen, sich zu oxydiren und anderweitig zu verändern, machte die Untersuchung in keiner Weise einladend. Doch bin ich bei der Durchführung derselben mit mehreren interessanten Resultaten belohnt worden, die ich hier mittheilen will.

Nach der Darstellung einer gewissen Menge Benzoylwasserstoff im Zustand vollkommener Reinheit beschlofs ich, ihn mit Natrium in Anwesenheit eines indifferenten Lösungsmittels zusammen zu bringen. Ich wählte hierzu den zwischen 100 und 110° siedenden Theil der Steinkohlentheer-Naphta. Nach dem Entwässern dieser Flüssigkeit löste ich in ihr eine abgewogene Menge (etwa $^1/_{20}$ von dem Gewicht der angewendeten Naphta) Benzoylwasserstoff auf. In diese Flüssigkeit, welche sich in einem kleinen langhalsigen Kolben mit aufgesetzter Kühlröhre befand, wurde ein abgewogenes reines, an einen Platindraht befestigtes Natriumkügelchen gebracht, und der Kolben gelinde erwärmt bis die Einwirkung eintrat. Diese wurde manchmal so heftig, dafs eine Mäfsigung derselben durch Eintauchen des Gefäfses in kaltes Wasser nothwendig war. Es wird hierbei gar kein Gas entwickelt, und wenn die Einwirkung vollendet ist, so bleibt das Kügelchen geschmolzenen Natriums selbst bei längerem Kochen der Flüssigkeit blank und die dunkelgrünen Krusten der neuen Natriumverbindung bilden sich nicht mehr. Aber weitere Versuche zeigten, dafs man diese Reaction besser in der Gewalt hat, wenn man Natriumamalgam an der Stelle von reinem Natrium anwendet; die neue Verbindung wird dann in fast farblosen gallertartigen Flocken erhalten. Um die Natur des Vorgangs quantitativ zu ermitteln, habe ich bei mehreren Versuchen das noch rückständige Natrium gewogen (es wurde aus dem Kolben nach dem Erkalten desselben genommen und sofort in ein tarirtes, persisches Steinöl enthaltendes Gefäfs gebracht); der Gehalt an Natrium in der sich bildenden Verbindung

wurde auch durch directe Bestimmung der Menge dieses Metalls ermittelt, welche in der aus einem bekannten Gewicht Benzoylwasserstoff entstandenen Substanz enthalten war. Unter den folgenden Analysen — den übereinstimmenderen aus einer grofsen Zahl — gehen die beiden ersten auf die mit reinem Natrium, die zwei letzten auf die mit Natriumamalgam dargestellte Verbindung. Obgleich ich durch die Kolben einen langsamen Strom von Stickgas gehen liefs, um Oxydation während des Versuches zu verhüten, bildeten sich doch stets kleine Mengen von benzoësaurem Natrium. Dieser Umstand erklärt die starken Abweichungen in den von mir gefundenen Resultaten, nach welchen der Procentgehalt an Natrium sich manchmal bis um 3 pC. verschieden ergab :

I.	3,13	Grm.	$\text{Є}_7H_6\text{Θ}$, H	lösten	0,695	Grm.	Na	nach d. Analyse.
					0,671	„	„	aus d. Differenz.
II.	0,76	„	„	„	0,169	„	„	nach d. Analyse.
					0,149	„	„	aus d. Differenz.
III.	1,045	„	„	„	0,218	„	„	nach d. Analyse.
IV.	1,019	„	„	„	0,22	„	„	nach d. Analyse.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procentgehalten an Natrium :

I.	II.	III.	IV.
im Mittel	im Mittel		
17,83	17,3	17,18	17,75,

was auf die empirische Formel $\text{Є}_7H_6\text{Θ}$, Na hinweist, nach welcher sich 17,83 pC. Natrium berechnen. Diese Formel ist aus mehreren Gründen nicht wohl zulässig. Sie lediglich zu verdoppeln würde sie nicht verständlicher machen, aber ich glaube, dafs das Verhalten der Natriumverbindung zu Wasser darauf hindeutet, wie man, was durch die verdoppelte Formel ausgedrückt ist, sich aus zwei Verbindungen bestehend zu denken habe. Die Natriumverbindung giebt nämlich bei der Behandlung mit Wasser (oder Säuren) Benzylalkohol,

Benzoylwasserstoff und Natronhydrat, entsprechend der Gleichung :

$$2\,(\mathrm{C_7H_6\Theta,\ Na}) + 2\,\mathrm{H_2\Theta} = \mathrm{C_7H_7,\ H,\ \Theta} + \mathrm{C_7H_5\Theta,\ H} + 2\,\mathrm{NaH\Theta}.$$

Nehmen wir nun für die ursprüngliche Natriumverbindung die Formel :

$$2\,(\mathrm{C_7H_6\Theta,\ Na}) = \underset{\substack{\text{Natriumverbindung}\\ \text{d. Benzylalkohols}}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_7}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\substack{\text{Benzoyl-}\\ \text{natrium}}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5\Theta}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}}$$

an, so erklärt sich die Umsetzung mit Wasser in folgender Weise :

$$\underset{\substack{\text{Natriumverbindung}\\ \text{d. Benzylalkohols}}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_7}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\Theta} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \underset{\text{Benzylalkohol}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_7}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\Theta;$$

$$\underset{\text{Benzoylnatrium}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5\Theta}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \underset{\text{Benzoylwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichungen findet in allen bis jetzt gemachten Beobachtungen ihre Bestätigung. Es spricht für sie die Menge des in Verbindung gehenden Natriums; sodann, dafs weder bei der Einwirkung des Natriums auf den Benzoylwasserstoff noch bei der des Wassers auf die entstehende Natriumverbindung Wasserstoff entwickelt wird; ferner, dafs wirklich, wie oben erwähnt, (annähernd) 1 Aeq. Benzylalkohol und 1 Aeq. Benzoylwasserstoff auf 2 Aeq. Natronhydrat entstehen; aber vor Allem die Natur der zwei Endproducte, Benzylalkohol und Benzoylwasserstoff, bezüglich deren Bildung als das Wahrscheinlichste anzunehmen ist, dafs sie durch die Einwirkung des Wassers auf die entsprechenden Natriumverbindungen entstehen. Ich mufs indessen hier bemerken, dafs bei dem Erhitzen von Natrium mit Benzoylwasserstoff die Einwirkung manchmal, wenn erst halb vollendet, einhält; es ist diese Erscheinung schwierig zu erklären, aufser wenn man annimmt, dafs Benzoyl an der Stelle des Benzoylnatriums entstehe.

Da die Natriumverbindungen weder eine genaue Analyse noch eine vollständige Scheidung der einen von der anderen zulassen, so habe ich die Identität des Benzylalkohols und des Benzoylwasserstoffs, welche aus den Natriumverbindungen bei Einwirkung von Wasser entstehen, nicht allein durch Vergleichung mit den in gewöhnlicher Weise erhaltenen Substanzen festgestellt, sondern ich habe auch die Einwirkung von Chlorwasserstoff und von Chlorbenzoyl auf jene Verbindungen untersucht.

Wird Chlorwasserstoffgas durch Benzol, in welchem die Natriumverbindungen suspendirt sind, geleitet, so entsteht Chlorbenzyl. Diese Flüssigkeit, von welcher Cannizzaro*) nachwies, dafs sie mit einfach-gechlortem Toluol identisch ist, siedet bei 185° C.; sie destillirt zugleich mit einer gewissen Menge wieder gebildeten Benzoylwasserstoffs. Wenn bei diesem Versuche Chlorbenzoyl an der Stelle von Chlorwasserstoffsäure angewendet wird, so bleibt nach der Abscheidung von Chlornatrium bei dem Abdestilliren des Benzols als Rückstand eine theilweise krystallinische Masse, welche, so weit sich theoretisch beurtheilen läfst, Benzoyl und benzoësaures Benzyl enthalten sollte :

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\} + 2\ \begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_3O\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Aber ich konnte bisher, dafs der Vorgang wirklich so erfolgt, noch nicht vollständig erweisen, wegen der Schwierigkeit, die Producte der Reaction von einander zu scheiden und zu reinigen.

Nach Gerhardt entwickelt der Cumylwasserstoff beim Erhitzen mit Kalium Wasserstoff unter Bildung von Cumylkalium :

$$2\,(C_{10}H_{11}O,\ H) + K_2 = 2\,(C_{10}H_{11}O,\ K) + H_2.$$

---

*) Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1855, 621.

Es ist mir nicht gelungen, dieses Resultat zu erhalten. Wenn Kalium oder Natrium und Cuminol bis zu dem Siedepunkt der letzteren Substanz erhitzt werden, so wird in der That eine gewisse Menge Wasserstoff frei, aber weit weniger als der eben gegebenen Gleichung entspricht; diese Gasentbindung ist von einer tiefer gehenden und unregelmäfsigen Zersetzung begleitet, und eine solche Zersetzung kommt auch in der Benzoylreihe vor. Werden jedoch Cuminol und Natriumamalgam so wie oben beschrieben in Naphta (Cymol selbst kann angewendet werden) zusammengebracht, so entstehen die Natriumverbindung des Cuminalkohols und Cumylnatrium in äquivalenten Mengen. Bei der Einwirkung von Wasser auf diese Verbindungen wird einerseits Cumylwasserstoff wieder gebildet und andererseits Cuminalkohol frei :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{13}\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{11}\Theta\\ Na\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{13}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{11}\Theta\\ H\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}H\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Natriumverbindung des Cuminalkohols — Cumylnatrium — Cuminalkohol — Cumylwasserstoff.

Der in dieser Art erhaltene Cuminalkohol ist identisch mit dem in kleiner Menge im Kümmelöl vorkommenden und mit dem aus Cuminol durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung dargestellten. Er siedet bei 244° C. — Aufser den genannten zwei Substanzen tritt ein etwas zäher ölartiger Körper unter den Producten dieser Reaction auf. Dieses Oel destillirt erst bei hoher Temperatur, oberhalb 300°, und ist anscheinend identisch mit Gerhardt's Cumyl. Es läfst sich leichter in einer anderen Weise erhalten. Wird das Product der Einwirkung von Natrium auf Cuminol mit Chlorcumyl behandelt, so bildet sich das Radical, indessen zugleich mit cuminsaurem Cymenyl. Diese Verfahrungsweise, welche Gerhardt angewendet hat, giebt somit ein gemischtes Product; und diese Thatsache erklärt eine oder zwei von diesem Chemiker beobachtete Anomalien, namentlich bezüglich der Einwirkung von

Chlorbenzoyl auf die von ihm als *cumylure de potassium* bezeichnete Verbindung. Werden die oben genannten Körper gemischt und erhitzt, so geht grofsentheils die Umwandlung gemäfs folgender Gleichung vor sich :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}H_{13}}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}H_{11}O}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5O}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}H_{13}}\\ \mathrm{C_7H_5O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_{10}H_{11}O}\\ \mathrm{C_7H_5O}\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}.$$

Natriumverbind. d.Cuminalkohols	Cumyl-natrium		Benzoës. Cumenyl	Cumyl-benzoyl.	

Zwei Verfahren, Benzylalkohol zu erhalten, sind aufser der oben gegebenen Reaction beschrieben worden. Cannizzaro stellte ursprünglich diesen Körper durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bittermandelöl dar; aber Friedel *) hat in neuerer Zeit ihn aus demselben Material durch die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Natrium (Natriumamalgam) erhalten. Diese in gewisser Beziehung analogen Reactionen lassen sich ausdrücken durch die Formeln :

$$2\,\mathrm{C_7H_6O} + \mathrm{KHO} = \mathrm{C_7H_8O} + \mathrm{C_7H_5KO_2};$$
$$\mathrm{C_7H_6O} + \mathrm{Na_2} + 2\,\mathrm{H_2O} = \mathrm{C_7H_8O} + 2\,\mathrm{NaHO}.$$

Inzwischen entsteht manchmal, namentlich wenn man Friedel's Verfahren abändert, zugleich mit dem Benzylalkohol eine weifse krystallinische Substanz, welche ich zum Gegenstand weiterer Untersuchung gemacht habe.

Vereinte Wirkung von Natrium und Wasser auf Benzoylwasserstoff. — Zu einem innigen Gemische von 10 Th. reinem Benzoylwasserstoff und 1 Th. Wasser setzt man so viel Natriumamalgam, dafs darin 5 Th. Natrium enthalten sind; diese Substanzen werden wiederholt geschüttelt, unter allmäligem Zusatz von noch 2 Th. Wasser. Der Kolben, in welchem man die Einwirkung vor sich gehen läfst, ist nach dem Zusatz von noch etwas Natriumamalgam mit einem Was-

*) Diese Annalen CXXIV, 324.

serstoffentwickelungsapparat zu verbinden und dann 10 bis 14 Tage lang unter häufigem Umschütteln und jedesmaligem Zusetzen einiger Tropfen Wasser stehen zu lassen. Nach beendigter Einwirkung findet man in dem Kolben eine wässerige Lösung von Natron und benzoësaures Natron zusammen mit einer halbfesten Masse, die hauptsächlich aus Benzylalkohol und einer neuen weifsen krystallinischen Substanz besteht, welche entweder jener Masse allmälig durch wiederholte Behandlung mit sehr verdünntem siedendem Alkohol entzogen, oder von den sie begleitenden Körpern durch wiederholtes Digeriren mit starker Natronlösung befreit werden kann. Die auf diese Art gereinigte Substanz wird einmal aus verdünntem siedendem Alkohol umkrystallisirt, dann mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet, einmal mit kaltem absolutem Aether gewaschen und dann zweimal aus derselben, bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit umkrystallisirt. Die auf diese Art erhaltene Substanz ergab eine der Formel C_7H_8O entsprechende Zusammensetzung :

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	77,51	77,61	77,78
Wasserstoff	7,69	7,70	7,41
Sauerstoff	14,80	14,69	14,81
	100,00	100,00	100,00.

Wenn auch diese analytischen Resultate der Formel des Benzylalkohols, C_7H_8O, so nahe entsprechen, so ist es doch kaum wahrscheinlich, dafs diese Formel das Atomgewicht der neuen Substanz richtig ausdrücke; letztere steht, wie ich vermuthen möchte, zu dem wahren Benzylalkohol etwa in derselben Beziehung, wie das Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ zu dem wahren Benzoësäure-Aldehyd. Unter Voraussetzung, dafs der neuen Substanz die verdoppelte Formel, $C_{14}H_{16}O_2$, zukomme, schlage ich für dieselbe die einstweilige Bezeichnung

Dicresol vor. Ich habe noch keine bestimmten Verbindungen dieser Substanz erhalten können, so dafs ihr wahrer Character und ihre Stellung im System noch unentschieden bleibt.

Das Dicresol ist unlöslich in kaltem Wasser, aber es löst sich in geringer Menge in siedendem Wasser und bei dem Erkalten dieser Lösung scheidet sich eine geringe Menge perlglänzender Blättchen aus. Es ist reichlicher löslich in siedendem Aether, und sehr leicht löst es sich in heifsem Alkohol. Es löst sich auch in Benzol. Die Anwesenheit von Benzylalkohol, selbst einer Spur desselben, macht das Dicresol viel löslicher und hindert das Krystallisiren desselben.

Das Dicresol löst sich in Schwefelsäure mit tief-grüner Färbung. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es theilweise zu Nitrobenzoësäure, theilweise zu einem gelben Nitro-Substitutionsproduct umgewandelt. Wird es eine Zeit lang mit starker Kalilösung erhitzt, so löst es sich theilweise, aber ohne Färbung, während es zum gröfseren Theil unverändert bleibt.

Bei dem Kochen einer Lösung von Dicresol in Naphta mit Kalium entwickelt sich Wasserstoff und eine rothe Verbindung entsteht; doch geht die Reaction nur unvollständig und in wenig befriedigender Weise vor sich.

Das Dicresol schmilzt bei oder nahezu bei 129° C. und bleibt beim Abkühlen lange, bis das Thermometer 70° C. zeigt, flüssig. Es siedet bei sehr hoher Temperatur und kann nicht, ohne dafs es sich theilweise zersetzt, destillirt werden. Die sublimirte Substanz setzt sich in verwickelt gewundenen Formen von grofser Schönheit an. Das Dicresol krystallisirt aus seinen verschiedenen Lösungsmitteln so undeutlich, dafs ich nicht bestimmen konnte, welchem Krystall-

system es zugehört. Leider hat mir sein chemisches Verhalten kein Mittel dargeboten, sein Atomgewicht in bestimmter Weise festzustellen; und der sehr hoch liegende Siedepunkt wie der Umstand, dafs es sich bei der Destillation theilweise zersetzt, machen eine Ermittelung seiner Dampfdichte unmöglich.

Als Unterscheidungsmittel für Dicresol und Benzoïn, welchem das erstere in einigen Beziehungen ähnlich ist, können die verschiedenen Schmelzpunkte (der des Dicresols liegt um 10° C. höher), dann die grüne Färbung des Dicresols mit Schwefelsäure und sein indifferentes Verhalten gegen starke Kalilösung dienen. Das Benzoïn selbst nimmt bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser theilweise Wasserstoff auf, unter Bildung einer anscheinend mit dem Dicresol identischen Substanz.

Ich habe in der Cumylreihe einen anscheinend mit dem Dicresol homologen Körper erhalten, aber die Menge desselben war für eine quantitative Analyse ungenügend. Es scheint, dafs das Verfahren zur Umwandlung eines Aldehyds in den entsprechenden Alkohol, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Aldehyds in einer indifferenten Flüssigkeit, wie z. B. Benzol, und nachfolgende Behandlung der so gebildeten Natriumverbindungen mit Wasser, sehr allgemeiner Anwendung fähig ist. Zugleich wird die (bei Friedel's Verfahren) auf der Anwesenheit eines ätzenden Alkali's beruhende Veränderung des Aldehyds durch diese Theilung der Reaction in zwei getrennte Abschnitte verhütet.

Zur Erkennung des Morphins und Narcotins;

von *August Husemann.*

Die bislang zur Erkennung des Morphins benutzten Reactionen liefsen für forensische Zwecke, was Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit betrifft, noch viel zu wünschen übrig. Die beste derselben, die bekannte Eisenchloridprobe, leidet, auch abgesehen von ihrer nicht sehr grofsen Empfindlichkeit, an dem Uebelstande, dafs sie, wenn sie unzweideutige Resultate ergeben soll, für das Morphin einen Grad von Reinheit erfordert, der, wo dieses Alkaloïd aus organischen Massen abgeschieden werden mufs, nicht so ganz leicht zu erreichen ist. Die von J. Erdmann mitgetheilte Probe (diese Annalen CXX, 188), der zufolge Morphin mit Schwefelsäurehydrat, dem ein Minimum Salpetersäure zugesetzt ist, eine Lösung geben soll, die nach einiger Zeit eine schön violettrothe Farbe annimmt, läfst nach meiner eigenen, sowie nach der Erfahrung vieler Anderer häufig genug im Zweifel. Ich erhielt bei vielfach wiederholten Versuchen und bei genauer Einhaltung der Angaben Erdmann's in der Regel statt der violetten Färbung eine schmutzig-grüne, oder es färbte sich doch nur der Saum der Flüssigkeit rosa, während der Kern jene Mifsfarbe zeigte. Auch nach Zusatz von einigen Wassertropfen, der den Eintritt der Färbung beschleunigen soll, entsprach die Probe den Erwartungen nicht. Diese auf der combinirten Anwendung von Schwefelsäure und Salpetersäure beruhende Reaction kann nun, wie ich gefunden habe, zu einer so empfindlichen und characteristischen umgestaltet werden, dafs sie der Otto'schen Strychninprobe in keiner Weise nachsteht.

Es ist nicht das Gemisch der beiden Säuren, welches mit dem Morphin unzweideutige und auch bei den kleinsten Mengen jenes Alkaloïds noch deutlich wahrnehmbare Färbungen hervorbringt, sondern diese treten nur beim Zusammentreffen von Salpetersäure mit in Schwefelsäurehydrat gelöstem und bereits *durch die Einwirkung dieser Säure verändertem* Morphin hervor.

Eine *kalt* bereitete, *frische* und unter diesen Verhältnissen völlig farblose Lösung von Morphin in concentrirter reiner Schwefelsäure (zwei bis vier Milligrm. Morphin auf sechs bis acht Tropfen Schwefelsäure) nimmt, wenn man sie auf einem auf weifser Unterlage stehenden Uhrgläschen mit einem Tropfen Salpetersäure (es ist bei dieser, wie auch bei den folgenden Proben ziemlich gleichgültig, ob Säure von 1,2 spec. Gewicht, deren ich mich indefs meistens bediente, oder rauchende Säure, oder endlich eine mit 3 bis 4 Th. Wasser verdünnte officinelle Säure in Anwendung gebracht wird) zusammenfliefsen läfst, an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine *Rosafärbung* an, die aber schon nach wenigen Secunden in Gelb übergeht; nach einigen Minuten erscheint die Mischung grünlich und nach 10 bis 15 Minuten bräunlich gefärbt.

Wird eine kalt bereitete, frische Schwefelsäure-Morphinlösung *vor* dem Zusammenbringen mit Salpetersäure mit einigen Tropfen Wasser vermischt, so dafs sie sich stark erwärmt, so tritt eine viel intensivere, weit haltbarere *Carmoisinfärbung* ein, und zwar am Schönsten, wenn man vor dem Salpetersäurezusatz erst wieder erkalten läfst.

Wird die Schwefelsäure-Morphinlösung endlich kurze Zeit hindurch auf 100 bis 150° erwärmt, so bringt nach dem Erkalten ein einfallender Tropfen Salpetersäure eine prachtvoll *dunkel-blauviolette* Färbung hervor, die sich am Saum mehrere Minuten hält, im Centrum aber bald in ein dunkeles

Blutroth übergeht, das allmälig, aber ziemlich langsam blasser wird.

Setzt man das Erhitzen der Schwefelsäure-Morphinlösung vorsichtig mit Hülfe eines kleinen Flämmchens über 150° hinaus fort, so beobachtet man eine vorübergehende lebhaft *hellroth-violette* Färbung, die, wenn das Erhitzen beim Eintritt derselben unterbrochen wird, sich längere Zeit hindurch hält. Erwärmt man aber weiter, bis die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, so nimmt die Lösung eine *schmutzig-grünliche* Färbung an. Trifft eine solche überhitzte und gefärbte Morphinlösung nach dem Erkalten mit Salpetersäure zusammen, so tritt das Blauviolett nicht ein, sondern sogleich das Roth.

Eine kalt bereitete, aber 12 bis 24 Stunden gestandene und dadurch *veränderte* Morphinlösung verhält sich gegen Salpetersäure wie eine auf 100 bis 150° erhitzte Lösung.

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie durch Salpetersäure in der veränderten Morphinlösung hervorgerufen werden, bewirken auch eine wässerige Lösung von *unterchlorigsaurem Natron*, Chlorwasser, sowie feste Stückchen von Chlorkalk oder von chlorsaurem Kali. Das unterchlorigsaure Natron, welches von diesen Körpern den Vorzug verdient, leistet bei der angegebenen Probe die nämlichen Dienste, wie die Salpetersäure.

Welche Empfindlichkeit dieser Reaction zukommt, geht aus den folgenden Zahlenangaben hervor. Drei bis vier Tropfen einer in der angegebenen Weise vorbereiteten Morphinlösung, welche $^1/_{2000}$ Morphin (in jener Tropfenzahl etwa $^1/_5$ Milligrm.) enthielt, nahmen beim Zusammentreffen mit einem Tröpfchen Salpetersäure oder wässerigem unterchlorigsaurem Natron noch eine intensiv carmoisinrothe Färbung an, die nach einigen Minuten in Gelbroth überging. Auch bei Anwendung einer zehnmal verdünnteren Lösung trat die

Reaction sofort deutlich ein. Drei bis vier Tropfen einer Lösung endlich, welche nur $^1/_{40000}$ Morphin ($^1/_{100}$ Milligrm.) enthielt, färbten sich mit den genannten Reagentien nach Verlauf einer halben Minute noch deutlich Rosa.

Keines der bei forensischen Untersuchungen in Betracht kommenden Alkaloïde zeigt ein gleiches Verhalten; auch ist mir bis jetzt kein anderer Körper aufgestofsen, der auf Grund der angegebenen Reaction zu einer Verwechselung mit dem Morphin Veranlassung geben könnte.

Wo aber, wie beim Brucin und Narcotin, entfernte Aehnlichkeiten vorhanden sind, da sind andere Hülfsmittel zur Unterscheidung genügend vorhanden. Für das Brucin bedarf es gar keiner weiteren Erörterungen. Ueber den Nachweis des Narcotins habe ich indefs noch einige Mittheilungen zu machen.

Morphin löst sich, wie bekannt, in kalter reiner Schwefelsäure farblos, und oben wurde erwähnt, dafs diese Lösung bei vorsichtigem Erwärmen eine vorübergehende *rothviolette* Färbung annimmt, die schliefslich einer schmutzig-*grünen* weicht. Viel characteristischer ist das Verhalten des Narcotins gegen concentrirte Schwefelsäure, jedoch wichen die verschiedenen Narcotinsorten, welche ich in dieser Beziehung geprüft habe, etwas von einander ab. Die scheinbar reinsten Proben färbten sich beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure schön *blauviolett* und gaben damit eine gleich gefärbte Lösung, die in kurzer Zeit etwas schmutzig-*orangegelb* wurde. Andere Sorten färbten sich rein gelb und gaben sogleich eine *gelbe* Lösung. Das Verhalten der ersteren blieb auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol constant; ebenso hinterliefsen die mittelst einer unzureichenden Aethermenge bereiteten Lösungen beim Verdunsten einen Rückstand, der so gut die Violettfärbung zeigte, wie die ungelöst gebliebenen Antheile. Wurden dagegen

die letzteren Sorten mit Aether behandelt, so färbte sich das aus dem Aether abgeschiedene Alkaloïd ebenfalls mit kalter Schwefelsäure vorübergehend violett, während der nicht gelöste Rückstand damit sogleich eine gelbe Lösung gab. Ob nun der Grund dieses abweichenden Verhaltens in der Existenz verschiedener homologer Narcotine gesucht werden mufs, wie sie Wertheim schon vor 12 Jahren aufstellte, oder ob es sich hier um nichts anderes, als um Verunreinigungen mit anderen Opiumbasen, Thebaïn, Narceïn oder Papaverin handelt, von denen die beiden ersteren durch kalte Schwefelsäure roth, das letztere blau gefärbt wird, mufs ich dahin gestellt sein lassen. Im letzteren Falle würde dem Obigen zufolge hauptsächlich das in Aether leicht lösliche Thebaïn in Betracht kommen. Für den Nachweis des Narcotins sind übrigens diese Verschiedenheiten ohne Bedeutung.

Erwärmt man eine Lösung von Narcotin in concentrirter Schwefelsäure, einerlei ob sie von Anfang an gelb, oder erst durch Violett in Gelb übergegangen war, in einem weifsen Schälchen *sehr allmälig* mittelst einer kleinen Flamme, so wird sie zunächst *orangeroth*, dann bilden sich vom Rande ausgehend prachtvoll *blauviolette*, bisweilen rein *purpurblaue* Streifen, und endlich nimmt die Flüssigkeit bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, eine intensiv *rothviolette* Färbung an. Wird das Erhitzen unterbrochen, wenn die blauen Färbungen eingetreten, oder eben das Rothviolett sich zu zeigen beginnt, so nimmt die Lösung in der Kälte langsam eine zart kirschrothe Farbe an. Die blauen Färbungen treten noch deutlich ein, wenn die Schwefelsäure nur $^{1}/_{2000}$ Narcotin gelöst enthält; bei $^{1}/_{40000}$-facher Verdünnung tritt nur noch ein zartes Carmoisin auf. In beiden Fällen tritt das endliche Rothviolett auf, nur im letzteren natürlich um Vieles schwächer. Ich vermochte mit

Hülfe dieser Reaction in einem halben Pfunde Speiseresten, denen 1 Gran Opium zugesetzt war, bei Anwendung der von Prollius empfohlenen Abscheidungsmethode, das Narcotin auf das Unzweideutigste zu erkennen.

Kalt bereitete Lösungen von Narcotin in concentrirter Schwefelsäure färben sich bekanntlich mit einem Tröpfchen Salpetersäure gelbroth; wendet man statt der Salpetersäure unterchlorigsaures Natron an, so geht der gelbrothen Färbung ein deutliches und etwas beständiges Carmoisin vorher. Die durch Erhitzen gefärbten Narcotinlösungen werden durch beide Reagentien sofort hellgelb und erst allmälig tritt eine mehr röthliche Färbung ein.

Eine Verwechselung von Narcotin und Morphin ist nach allem Diesem nicht möglich, auch abgesehen davon, dafs leicht eine Trennung beider Alkaloïde durch Aether oder durch fixe ätzende Alkalien bewirkt werden kann.

Sehr intensive Färbungen bringt *Eisenchloridlösung* in den Schwefelsäure-Auflösungen des Morphins wie des Narcotins hervor, wenn beide zuvor erwärmt wurden, die des Narcotins aber nur bis zum Eintritt der röthlichen Färbung. In beiden Fällen zeigt sich an der Stelle, wo das Eisenchlorid einfliefst, zuerst ein dunkeles *Roth* mit mehr oder weniger *violettem* oder *pfirsichblüthfarbenem* Saum, der namentlich beim Morphin sehr beständig ist. Schliefslich wird, indem das Roth allmälig verblafst, die morphinhaltige Flüssigkeit *schmutziggrün*. Die Narcotinlösung dagegen nimmt in 10 bis 15 Minuten eine prächtig *kirschrothe* Färbung an, die noch nach 24 Stunden wenig an Intensität verloren hat.

Göttingen, Laboratorium von Professor C. Boedeker, im Juli 1863.

Beitrag zur Kenntnifs der polymeren Körper;

von *M. Berthelot* *).

Balard hat gezeigt, dafs der Amylalkohol bei Behandlung mit Chlorzink ein Gemische von Amylen, Diamylen, Triamylen u. s. w. liefert; diese Resultate sind bestätigt und erweitert worden durch die Arbeiten von Bauer und namentlich durch die interessanten Versuche, welche Wurtz kürzlich veröffentlicht hat **). Die letztere Veröffentlichung veranlafst mich, einige Beobachtungen mitzutheilen, die ich im Verlauf der letzten Jahre über das Amylen und die mit ihm polymeren Körper gemacht habe.

1) Ich hatte mir zunächst vorgesetzt zu untersuchen, ob die mit dem Amylen polymeren Körpers direct vom freien Amylen abstammen, oder ob sie nur durch die Umwandlung des Amylalkohols erhalten werden können.

Ich habe reines Amylen mit reinem, von mir selbst dargestelltem Chlorzink ***) in verschlossenem Gefäfse 40 Stunden lang auf 160° erhitzt. Es bildete sich nicht eine einzige Gasblase, aber das Amylen war zu Diamylen und condensirteren Kohlenwasserstoffen umgewandelt, deren Siedepunkt bis zum Dunkelrothglühen steigt. Diese Erscheinungen sind denen analog, welche ich früher, bei der Umwandlung des Terebentens mittelst Chlorzink, beobachtet hatte.

2) Das Amylen kann noch rascher zu Körpern, die mit ihm polymer sind, umgewandelt werden, indem man es mit

*) Compt. rend. LVI, 1242.

**) Vgl. S. 225 dieses Bandes der Annalen. *D. R.*

***) Das s. g. reine Chlorzink des Handels enthält salpetersaure Salze, deren Anwesenheit zu secundären Erscheinungen Veranlassung giebt.

concentrirter Schwefelsäure mischt; es entwickelt sich dabei beträchtlich viel Wärme, und bald theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die untere Schichte enthält Schwefelsäure, Amylschwefelsäure *) und eine beständigere, der Isäthionsäure analoge Säure: bei dem Verdünnen mit Wasser giebt sie aufserdem eine gewisse Menge condensirter Kohlenwasserstoffe. Die obere Schichte enthält condensirte Kohlenwasserstoffe und etwas in Verbindung enthaltene Schwefelsäure, ähnlich wie diese Säure in dem s. g. Weinöl enthalten ist; bei der Destillation giebt sie Diamylen und condensirtere Kohlenwasserstoffe. Diese Thatsachen erklären die von Cahours bezüglich der Einwirkung der Schwefelsäure auf Amylalkohol erhaltenen Resultate.

3) Das durch die Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol erhaltene Diamylen ist keineswegs eine viel beständigere Substanz als das Amylen. Mit Schwefelsäure geschüttelt mischt es sich auch mit derselben unter Wärmeentwickelung; dann scheidet sich ein oben aufschwimmender Theil ab. Dieser besteht aus condensirteren und weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffen, welchen eine gewisse Menge unverändert gebliebenen Diamylens beigemischt ist.

4) Diese verschiedenen Erscheinungen scheinen mir zu beruhen auf der Wärmeentwickelung, welche in dem Augenblick der Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit der Schwefelsäure statt hat. Die Wärme wirkt hier bezüglich der Umwandlung des Kohlenwasserstoffs und der Vereinigung mehrerer Molecule zu einem einzigen ganz so, wie diefs nach meinen Versuchen bei der directen Einwirkung der Wärme auf Terebenten und Australen der Fall ist. Das Chlorzink übt eine ähnliche Wirkung aus. Seine Einwirkung

---

*) Isomer mit der vom Amylalkohol, der durch Gährung entstanden ist, sich ableitenden Säure.

kann, aufser zu Molecularcondensationen, auch zu Erscheinungen, die auf Abgabe und Aufnahme von Wasserstoff beruhen und sich gegenseitig complementär sind, Veranlassung geben; die einfachste unter diesen Erscheinungen ist die, dafs das Terebenten nach meinen Versuchen bei dem Erhitzen mit Chlorzink Wasserstoff entwickelt. Ich habe übrigens beobachtet, dafs auch die Wärme allein diese Wasserstoffentwickelung hervorbringen kann, doch erst bei viel höherer Temperatur.

Alle diese Wirkungen sind sehr allgemeiner Art; sie lassen sich nicht allein bei dem Amylen, dem Caprylen, dem Terebenten u. s. w. beobachten, sondern auch bei einfacheren Kohlenwasserstoffen, wie diefs die Bildung der s. g. Weinöle aus Alkohol bei der Behandlung desselben mit Schwefelsäure oder Chlorzink beweist, und auch die der condensirten Derivate des Propylens, deren Verflüchtigungstemperatur bis oberhalb 300^0 liegt und welche ich, zugleich mit dem Alkohol, bei dem Verdünnen der Lösung des Propylens in Schwefelsäure mit Wasser erhalten habe.

5) Bei keiner der im Vorstehenden besprochenen Reactionen habe ich eine Bildung der zwischen dem Amylen und dem Diamylen intermediären Kohlenwasserstoffe beobachtet. Vielleicht habe ich nicht mit hinlänglich grofsen Mengen gearbeitet. Ich gebe in dem Folgenden einige Zahlen, welche beurtheilen lassen, in welchen Verhältnissen die von Wurtz als Producte der Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol gefundenen Kohlenwasserstoffe sich bilden.

Etwa 10 Kilogrm. Amylalkohol, der zwischen 125 und 135^0 destillirte, ergaben fabrikmäfsig behandelt bei wiederholten Rectificationen :

1) Amylen und bis gegen 40^0 übergehende Kohlenwasserstoffe . . . . 3000 Grm. o. 30 pC.

2) Zwischen 60 u. 110^0 übergehende Producte . . . . 100 „ „ 1 „

3) Zwischen 110 u. 120° übergehende Producte	200 Grm.	o.	2 pC.
4) Zwischen 120 u. 130° übergehende Producte (hauptsächlich aus unverändertem Amylalkohol bestehend)	400 „	„	4 „
5) Verlust bei den Rectificationen der vorstehenden Producte	100 „	„	1 „
6) Zwischen 130 u. 160° übergehende Producte (Amylalkohol und Diamylen enthaltend)	3000 „	„	30 „
7) Aus dem Amylalkohol bei der Reaction abgeschiedenes Wasser, etwa . .	2000 „	„	20 „
8) Oberhalb 160° übergehende Producte und Verlust	1200 „	„	12 „

Man sieht, dafs an Producten, die bis zu 120° übergehen, aufser dem Amylen sich nicht über 3 pC. ergaben, und darin war noch eine gewisse Menge Amylalkohol enthalten.

Erwägt man nun, dafs es unmöglich ist, lediglich durch Destillationen analoge Flüssigkeiten vollständig von einander zu scheiden, welche sich nach Mafsgabe ihrer Dampfspannungen einander beimischen, wie diefs sich bei der Rectification einer Mischung von gewöhnlichem Alkohol mit Wasser zeigt; erinnert man sich ferner, dafs der käufliche Amylalkohol Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$ (Wurtz), Caproylalkohol $C_{12}H_{14}O_2$ und Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$ (Faget) enthält, und dafs es eben so unmöglich ist, dieses Gemische über einen gewissen Punkt hinaus durch Destillation in seine Bestandtheile zu zerlegen, selbst wenn man die Rectificationen bis zur Erlangung constanter Siedetemperaturen fortsetzt; beachtet man endlich, dafs man derartige Gemische als solche, wenn die Beimischung homologer Alkohole nur einige Procente beträgt, nicht mehr durch die Analyse erkennen kann — dann, denke ich, hat man Grund, das Auftreten von 2 oder 3 pC. an intermediären Kohlenwasserstoffen wie $C_{12}H_{12}$ und $C_{14}H_{14}$ als auf der Anwesenheit dieser Alkohole in dem angewendeten Amyl-

alkohol beruhend zu betrachten. $C_{16}H_{16}$ ist vermuthlich Dibutylen, $(C_8H_8)_2$, von Butylalkohol abstammend, und $C_{18}H_{18}$ Butylamylen, $C_8H_8 . C_{10}H_{10}$, von Butylalkohol und Amylalkohol gleichzeitig abstammend. — Diese Schlufsfolgerung ist um so wahrscheinlicher, als dieselben Erscheinungen von Molecularcondensation sich auch an solchen Kohlenwasserstoffen wie $C_{20}H_{16}$ beobachten lassen, die nicht mit den ihnen polymeren Substanzen homolog sind.

6) Ich habe einige Versuche bezüglich der Vereinigung des Diamylens mit den Wasserstoffsäuren angestellt. Ich habe in der That eine Chlorwasserstoffsäure-Verbindung erhalten, die mir jedoch weniger beständig zu sein schien, als die Chlorwasserstoffsäure-Verbindungen der normalen Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$. Es ist wahrscheinlich, dafs das Diamylen $(C_{10}H_{10})_2$ auch darin von dem isomeren Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$, der mit dem Aethylen homolog ist, eine Verschiedenheit zeigt, dafs es sich bei gewissen Reactionen spaltet, unter Bildung von Amylen-Derivaten. So unterscheidet sich auch der von Wurtz bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$, welcher von ihm als *Amylen* bezeichnet wurde, aber meiner Ansicht nach richtiger als *Aethylpropylen* $(C_6H_6 . C_4H_4)$ zu benennen wäre, von dem wahren Amylen durch gewisse Reactionen. Bei den sehr genauen Versuchen, welche Wurtz über diesen Körper veröffentlicht hat *), fand Derselbe in der That, dafs dieser Kohlenwasserstoff bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter anderen Producten auch

*) Bulletin de la Société chimique, Février 1863, p. 57. (Es findet sich hier eine ausführlichere Darlegung der Untersuchungen, deren wesentlichste Resultate Wurtz in kürzerer Fassung in Compt. rend. LVI, 354 (daraus in diesen Annalen CXXVII, 55) mitgetheilt hat. *D. R.*)

eine Verbindung von der Zusammensetzung des Jodäthyls C_4H_5J und eine Jodwasserstoffsäure-Verbindung eines Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{12}$ geben kann, welchen ich als Dipropylen $(C_6H_6)_2$ betrachte. Die Bildung dieser beiden Verbindungen, welche das wahre Amylen nicht hervorbringen kann, steht in Einklang mit der zusammengesetzten Natur des Aethylpropylens; aber es bleibt noch übrig, in bestimmterer Weise die Bedingungen dieser Spaltung festzustellen.

Analoge Thatsachen werden ohne Zweifel beobachtet werden, wenn man die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+2}$, d. h. die Grenz-Kohlenwasserstoffe, genauerer Untersuchung unterwirft. Diese Kohlenwasserstoffe, weit entfernt einer Isomerie oder richtiger einer Metamerie unfähig zu sein, sind nämlich im Gegentheil diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche die gröfste Zahl von Fällen dieser Art darbieten müssen, weil sie das Sättigungsglied abgeben, zu welchem man in verschiedener Weise durch Vereinigung einfacherer Kohlenwasserstoffe zu zwei und zwei, zu drei und drei u. s. w. gelangt. Im Allgemeinen bietet die Untersuchung der metameren und polymeren Körper ganz specielle Schwierigkeiten und erfordert grofse Bestimmtheit in den Ansichten und in der Richtung der Versuche, wenn man die Wissenschaft vor Confusion bewahren will.

Neue Beobachtungen bezüglich der Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol;

von *A. Wurtz* *).

Ich unterwarf 6 Kilogrm. käuflichen Amylalkohol der fractionirten Destillation, beseitigte zunächst Alles unterhalb

*) Compt. rend. LVII, 392.

128° Uebergehende, sammelte nun das zwischen 128 und 132° Uebergehende auf, und setzte dann noch die Destillation fort, bis das Thermometer auf 138° gestiegen war. Der Rückstand, welcher die höheren Alkohole enthalten mufste, wog 120 Grm.

Nachdem ich diesen Rückstand mit Aetzkali zusammengebracht hatte, destillirte ich ihn im Sandbad zur Trockne ab und erhitzte das Uebergegangene mit Aetzkali zwei Tage lang in geschlossenem Gefäfse auf 120°. Aus der so gereinigten Flüssigkeit konnte ich durch fractionirte Destillation 30 Grm. einer zwischen 140 und 160° und 17 Grm. einer zwischen 160 und 210° übergehenden Flüssigkeit erhalten.

Der zwischen 140 und 160° übergegangene Theil besafs nahezu die Zusammensetzung des Hexylalkohols (Caproylalkohols). Er ergab 69,5 pC. C und 13,4 pC. H; die Formel verlangt 70,5 pC. C und 13,7 pC. H. Aus dem rohen Amylalkohol liefs sich somit etwa $^1/_2$ pC. Caproylalkohol abscheiden.

Der zwischen 128 und 132° übergegangene Theil wurde vier Tage lang mit Aetzkali im Sieden erhalten, dann destillirt. Das vom Wasser geschiedene Product wurde für sich destillirt und das zwischen 130 und 132° Uebergehende besonders aufgesammelt. Es wurden 3010 Grm. dieser Flüssigkeit erhalten, welche genau die Zusammensetzung des Amylalkohols besafs; sie ergab 68,12 pC. C und 13,80 pC. H, während sich nach der Formel 68,19 pC. C und 13,63 pC. H berechnen.

1 Kilogrm. dieses reinen Amylalkohols wurde 24 Stunden lang mit 2 Kilogrm. geschmolzenen Chlorzinks digerirt, dann das Ganze der Destillation unterworfen. Das in einer Liebig'schen Kühlröhre und einer gut erkalteten Vorlage verdichtete Destillat wurde vom Wasser geschieden und für sich destillirt. Es wurde zunächst beseitigt, was unterhalb

50° überging; dann wurde das zwischen 50 und 130° Uebergehende aufgesammelt und dieser Theil 12 Stunden lang mit überschüssigem Natrium erhitzt, unter Beachtung der Vorsicht, dafs von Zeit zu Zeit die ausgezogene Spitze des Kolbens geöffnet wurde, um das Wasserstoffgas entweichen zu lassen. Bei einer zweiten fractionirten Destillation wurde das unterhalb 53° Uebergehende aufgesammelt und mit dem unterhalb 50° überdestillirten Amylen vereinigt; dann wurden 28 Grm. eines zwischen 53 und 110° übergehenden Productes aufgesammelt. Diese letztere Portion wurde wiederum 10 Stunden lang mit Natrium erhitzt, und dann zwei abermaligen fractionirten Destillationen unterworfen. Bei der ersten wurde das zwischen 55 und 85° Uebergehende, bei der zweiten das zwischen 55 und 75° Uebergehende aufgesammelt.

Nach vier fractionirten Destillationen waren also 135 Grm. eines zwischen 35 und 50° übergehenden und gröfstentheils aus Amylen bestehenden, und 8 Grm. eines zwischen 55 und 75° übergehenden und gröfstentheils aus Hexylen bestehenden Productes erhalten worden. Die Menge des letzteren Productes belief sich somit auf nahezu 6 pC. von der erhaltenen Menge Amylen, und wenn man mit Berthelot annehmen wollte, dafs die Bildung dieses Productes auf der Beimischung von Hexylalkohol im vermeintlich reinen Amylalkohol beruhe, so müfste man voraussetzen, dafs dieser Amylalkohol nahezu 6 pC. Hexylalkohol enthalten habe, während doch aus dem rohen Amylalkohol nur ½ pC. Hexylalkohol abgeschieden werden konnte *).

---

*) Bei dieser Schätzung hat man die Menge des gebildeten Hexylens auf die des Amylens bezogen und vorausgesetzt, dafs diese beiden Kohlenwasserstoffe sich in Quantitäten bilden würden, die den in einem Gemische enthaltenen Quantitäten Hexylalkohol und Amylalkohol proportional seien. Diese Voraussetzung erscheint zulässig, denn man weifs, dafs das Hexylen wie das

Eine solche Voraussetzung erscheint als wenig wahrscheinlich, und es scheint natürlicher anzunehmen, wie ich diefs vorgeschlagen habe, dafs das Hexylen sich durch Condensationen ganzer Amylenmolecule oder in Folge von Zerreifsungen einzelner dieser Molecule und Vereinigung der Trümmer mit anderen bilde. Bei dem eben von mir beschriebenen Versuche habe ich mit Absicht die Menge des Chlorzinks so sehr grofs genommen, um die Einwirkung eine intensivere sein zu lassen. Ich erkenne übrigens doch an, dafs die Anwesenheit anderer Alkohole in dem Amylalkohol eine gewisse Unsicherheit auf die Deutung wirft, welcher den Vorzug geben zu müssen ich geglaubt habe, und ich erinnere daran, dafs ich in meiner vorhergehenden Mittheilung selbst auf diese Quelle von Unsicherheit hingewiesen habe. Es ist in der That möglich, dafs auch der mit der gröfsten Sorgfalt gereinigte Amylalkohol noch Spuren anderer Alkohole enthalte. Doch glaube ich, Alles wohlerwogen, nicht, dafs diese Verunreinigungen mir die verhältnifsmäfsig ziemlich bedeutenden Mengen anderer Kohlenwasserstoffe, die ich beschrieben habe, geben konnten. Wenn ich diefs auch nicht in ganz unzweifelhafter Weise bewiesen habe, glaube ich es doch sehr wahrscheinlich gemacht zu haben.

Ich habe diese undankbaren Versuche in der Hoffnung weiter fortgesetzt, dafs sie einiges Licht auf die Art des Anwachsens der Molecule der Kohlenwasserstoffe und damit auch auf die Bildung von Homologen werfen möchten. Ich habe kürzlich versucht, sie noch beweisender zu machen.

Amylen der Condensation unterliegen kann, und es ist natürlich anzunehmen, dafs das Chlorzink auf den Hexylalkohol wie auf den Amylalkohol einwirkt.

Um CH_2 oder n CH_2 mit Amylen zu vereinigen, habe ich ein Gemische gleicher Aequivalente Amylalkohol und Methylalkohol, welche beide mit Sorgfalt gereinigt waren, über Chlorzink destillirt. Das übergegangene Product wurde mit Wasser gewaschen, und mit Natrium behandelt und fractionirten Destillationen unterworfen, wie ich diefs in dem Vorhergehenden beschrieben habe. Auf 35 Grm. Amylen, das zwischen 35 und 50° übergegangen war, erhielt ich, nach vier fractionirten Destillationen, nur 3 Grm. eines zwischen 55 und 77° übergehenden Productes, oder nur 8,5 pC. Der Versuch ist somit wenig beweisend. — Als ich an der Stelle des Methylalkohols gewöhnlichen Alkohol anwendete, erhielt ich, nach der nämlichen Reihe von Operationen, auf 50 Grm. Amylen, das bei 35 bis 50° überging, 7 Grm. eines zwischen 80 und 105° übergehenden Productes, d. h. 17,5 pC. vom Gewicht des Amylens. Hier ist die Menge des in der Reihe höher stehenden Kohlenwasserstoffs etwas beträchtlicher, und es scheint sich eine gewisse Menge Heptylen (oder einer damit isomeren Verbindung) durch die Vereinigung von C_2H_4 mit C_5H_{10} gebildet zu haben. Das zwischen 80 und 105° übergegangene Product besafs übrigens einen von dem des Amylens sehr verschiedenen aromatischen Geruch. Doch ist das Resultat des Versuches auch nicht so bestimmt, als man es wünschen könnte. Ich denke den Versuch unter abgeänderten Umständen zu wiederholen.

Ueber die Destillation gemischter Flüssigkeiten und die Reinheit des Amylalkohols;

von *M. Berthelot* *).

Der wahre Ursprung der Kohlenwasserstoffe, deren Formeln im Verhältnifs von Multiplen zu einander stehen und die man bei der Einwirkung des Chlorzinks auf die als Amylalkohol benannte Flüssigkeit erhält, hängt, wie diefs auch Wurtz anerkennt, von dem Grad der Reinheit der letzteren ab. Wenn es nun auch gewifs ist, dafs die Hauptmasse dieser Substanz aus Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ besteht, so ist es viel schwieriger, die Abwesenheit einiger Procente Caproylalkohol $C_{12}H_{14}O_2$ oder Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$ nachzuweisen. Die Anwesenheit von 6 pC. Caproylalkohol in dem Amylalkohol würde nach Wurtz hinreichen, die von dem Letzteren vorgeschlagenen Deutungen unwahrscheinlich zu machen. Weder die Elementaranalyse noch die Bestimmung irgend einer physikalischen Eigenschaft kann bei dem jetzigen Zustand der Wissenschaft, wenn es sich um homologe Alkohole handelt, beweisen, dafs kein derartiges Gemische vorliegt. Da die fractionirte Destillation das einzige Scheidungsmittel abgab, dessen sich Wurtz bediente, dachte ich der Discussion einige neue Anhaltspunkte zuzuführen, die sich auf Versuche über die Destillation gemischter Flüssigkeiten gründen. Ich habe dazu neutrale Flüssigkeiten von erprobter Reinheit gewählt, deren specifische Gewichte sehr verschieden und deren Siedepunkte um 20 bis 30° von einander ent-

*) Compt. rend. LVII, 430 (24. August 1863).

fernt sind; ich habe sie zu je zweien in solchen Verhältnissen gemischt, dafs die weniger flüchtige Flüssigkeit in geringerer Menge zugegen war, und ich habe die Gemische dann der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei ergaben sich mir folgende Thatsachen :

Erstes Gemische : 92 Gew.-Th. Alkohol auf 8 Gew.-Th. Wasser.

Siedepunkt des Alkohols	78⁰
Siedepunkt des Wassers	100⁰
Differenz	22⁰.

	Gewicht	Spec. Gew. bei 20⁰
Ursprüngliches Gemische	100	0,814
Erstes Product	2,8	0,811
Zweites „	15,2	0,814
Drittes „	65,7	0,814
Viertes „	7,4	0,818
Rückstand	1,5	0,821.

Diese Versuche zeigen, in Uebereinstimmung mit denen von Saussure, Sömmering, Joss und Soubeiran, dafs man lediglich durch Destillation ein Gemische von 92 Th. Alkohol auf 8 Th. Wasser nicht in merklicher Weise zerlegen kann. Während der Destillation eines solchen Gemisches unter gewöhnlichem Druck und unter gewöhnlichen Umständen enthält die in jedem Augenblick verdampfende Portion die beiden Körper in demselben Verhältnisse gemischt, wie der flüssige Theil, wodurch jede Scheidung unmöglich wird. Die nach einander übergehenden Portionen zeigen in ihrer Zusammensetzung und in ihrer Dampfdichte dieselbe Uebereinstimmung, welche eine bestimmte chemische Verbindung characterisirt; wenn es sich um zwei homologe Alkohole handelte, wie Amyl- und Caproylalkohol, deren Zusammensetzung im Kohlenstoffgehalt nur um 2 pC. und im Wasserstoffgehalt um 0,1 pC. sich unterscheidet, würde die

Analyse die Zusammensetzung des der Menge nach vorherrschenden Körpers ergeben.

Zweites Gemische : 92 Gew.-Th. Schwefelkohlenstoff auf 8 Gew.-Th. Alkohol *).

Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs	48°
Siedepunkt des Alkohols	78°
Differenz	30°.

	Gewicht	Spec. Gew. bei 20°	Gehalt an Schwefelkohlenstoff	
Ursprüngliches Gemische	100	1,200	92 Gew.-pC.	
Erstes Product	8,0	1,194	91 „	
Hauptproduct		1,195	91 „	(berechn.)
Rückstand	4,5	1,257	99 „	

Diese Zahlen lassen eine sehr bemerkenswerthe Thatsache erkennen. Der Alkohol, d. i. die weniger flüchtige Flüssigkeit, ist vorzugsweise in den ersten Portionen des Destillats übergegangen, während der Schwefelkohlenstoff, d. i. die flüchtigere Flüssigkeit, am Ende der Operation fast rein zurückblieb. Dieses Resultat ist den Ansichten, welche die meisten Chemiker bezüglich der Scheidung gemischter Flüssigkeiten durch Destillation haben, geradezu entgegengesetzt. Bevor ich es erkläre, mufs ich bemerken, dafs, wenn der Alkohol in einer geringeren Menge als zu 8 pC. dem Schwefelkohlenstoff beigemischt wäre, er gleichfalls, und noch rascher, in den zuerst destillirenden Portionen übergehen würde. Im Gegentheil wird bei einem angemessenen Verhältnifs zwischen Alkohol und Schwefelkohlenstoff der erstere, in Uebereinstimmung mit der gewöhnlichen Ansicht, sich in den weniger flüchtigen Producten anhäufen.

Diefs geht übrigens auch noch aus folgendem Versuche hervor :

*) Der Alkohol war sorgfältigst entwässert.

Drittes Gemische : 88,6 Gew.-Th. Schwefelkohlenstoff auf 11,4 Gew.-Th. Alkohol.

	Gewicht	Spec. Gew. bei 23°	Gehalt an Schwefelkohlenstoff
Ursprüngliches Gemische	100	1,172	88,6 Gew.-pC.
Erstes Product	3,8	1,184	90,0 „ (berechn.)
Hauptproduct		1,189	90,5 „
Rückstand	3,8	0,958	45,0 „ (ber. u. gef.)

Wenn man diese Resultate mit den im Vorhergehenden mitgetheilten vergleicht, kommt man zu der Schlufsfolgerung, dafs es ein Gemische von Alkohol und Schwefelkohlenstoff geben mufs, bei dessen Destillation der verdampfende Theil eben so viel Alkohol enthält als der rückständige; dieses Gemische wird sich also ganz so wie eine homogene Substanz verhalten und durch Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht in seiner Zusammensetzung abgeändert werden. — Der Versuch zeigt, dafs ein Gemische von 91 Gew.-Th. Schwefelkohlenstoff auf 9 Gew.-Th. Alkohol sich in dieser Art verhält. Dieses Gemische siedet zwischen 43 und 44° und erhält sich bei dieser Temperatur vom Beginn bis zum Ende der Destillation.

Viertes Gemische : 90,9 Gew.-Th. Schwefelkohlenstoff auf 9,1 Gew.-Th. Alkohol.

	Gewicht	Spec. Gew. bei 23°	Gehalt an Schwefelkohlenstoff
Ursprüngliches Gemische	100	1,189	90,9 Gew.-pC.
Erstes Product	6,3	1,189	90,9 „
Hauptproduct		1,189	90,9 „
Rückstand	5,4	1,177	89,4 „

Die, wesentlich auf physikalische Principien gestützte, Erklärung dieser Erscheinungen ist folgende. Wenn man unter einem gewissen Druck ein Gemische zweier Flüssigkeiten sieden läfst, so verflüchtigen sich beide zugleich in einem gewissen Gewichtsverhältnifs, das durch die Producte

der Dampfdichten mit den unter den Versuchsumständen stattfindenden Spannungen gegeben ist. Handele es sich z. B. um ein Gemische von Schwefelkohlenstoff und Alkohol : nehmen wir, um die Erklärung nicht verwickelter zu machen, zunächst an, dafs diese Flüssigkeiten keine Einwirkung auf einander ausüben und ihre theoretischen Dampfdichten behalten. Ihre vereinigten Spannkräfte würden dem Luftdruck bei etwa 40° das Gleichgewicht halten, da dieselben nach Regnault bei dieser Temperatur

für den Schwefelkohlenstoff	61,8
„ „ Alkohol	13,4
	75,2

sind. Die Gewichte der sich verflüchtigenden beiden Flüssigkeiten stünden unter sich in dem Verhältnifs wie die bei Multiplication dieser Spannkräfte mit den Dampfdichten, 76 und 46, sich ergebenden Producte, d. h. wie 7,7 : 1. Die Zusammensetzung des Destillats wäre somit : 88,5 pC. Schwefelkohlenstoff und 11,5 pC. Alkohol. Mit anderen Worten : wenn ein Gemische von 88,5 Gew.-Th. Schwefelkohlenstoff auf 11,5 Gew.-Th. Alkohol gegeben ist und diese Flüssigkeiten keine Einwirkung auf einander ausüben, so wird dieses Gemische bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck keinerlei Art von Scheidung seiner Bestandtheile erleiden, sofern die Zusammensetzung des verdampften Theils dieselbe ist wie die des noch rückständigen. Betrüge die Menge des Alkohols weniger als 11,5 pC., so müfste aller Alkohol mit den ersten Portionen übergehen, welche die eben angegebene Zusammensetzung haben müfsten, und im Rückstande wäre zuletzt reiner Schwefelkohlenstoff. Betrüge im Gegentheil die Menge des Alkohols mehr als 11,5 pC., so würde aller Schwefelkohlenstoff zuerst übergehen, mit 11,5 pC. Alkohol gemischt, und zuletzt reiner Alkohol.

Der Vorgang ist in Wirklichkeit nicht ganz so, wie er eben geschildert wurde, und zwar defshalb, weil die beiden Flüssigkeiten allerdings eine gegenseitige Einwirkung ausüben, wie diefs ihre wechselseitige Lösung und die Verminderung der Totalspannung ihrer Dämpfe (nach Regnault's und Magnus' Versuchen) bezeugen. Diese Einwirkung strebt dahin, die individuelle Spannkraft jeder der beiden Flüssigkeiten zu vermindern, in einer Weise, deren Gesetz noch unbekannt ist, welche aber abhängt von der Zusammensetzung der Mischung und vorzugsweise die Spannkraft der in geringerer Menge anwesenden Flüssigkeit zu verkleinern scheint; hierauf beruht die vorschreitende und stetige Erhebung des Siedepunktes eines Gemisches in allen Fällen, wo die Menge der wenigst flüchtigen Flüssigkeit vorwiegender wird. Hierauf beruht auch die Anwesenheit einer gewissen Quantität der in untergeordneter Menge vorhandenen Flüssigkeit in allen Portionen des Destillats. Doch zeigen die eben beschriebenen Versuche, dafs, wenn Schwefelkohlenstoff und Alkohol die Bestandtheile des Gemisches sind, die Erscheinungen im Allgemeinen in dem Sinne vor sich gehen, wie wenn keine gegenseitige Einwirkung statt hätte. Der Alkoholgehalt in dem Gemische, welches durch Destillation unter gewöhnlichem Druck keine Aenderung der Zusammensetzung erleidet, ist dem Versuche nach = 9 pC., welche Zahl von dem, unter Vernachlässigung der gegenseitigen Einwirkung, zu 11,5 pC. sich berechnenden Alkoholgehalt nicht viel verschieden ist.

Wenn also zwei neutrale Flüssigkeiten, deren Siedepunkte um 20 bis 30° verschieden sind, in solchem Verhältnifs mit einander gemischt sind, dafs die Menge der weniger flüchtigen 8 bis 10 pC. von der des Gemisches beträgt, so wird es häufig wenn nicht immer der Fall sein, dafs sie nicht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck von einander geschieden werden können. In den oben erwähnten Fällen giebt es, an-

nähernd an die eben genannten Verhältnisse, ein solches Gemische, dafs bei der Destillation desselben der verdampfende Theil dieselbe Zusammensetzung hat wie der noch rückständige, und dieses Gemische verhält sich wie eine homogene Substanz. Diese Thatsachen scheinen mir namentlich anwendbar auf den Fall, dafs zwei homologe Alkohole gemischt sind; um so mehr, als die Dampfdichten und die Siedepunkte dann weniger von einander verschieden sind, als diefs für Schwefelkohlenstoff und Alkohol der Fall ist. Wenn Wurtz aus dem Amylalkohol $^1/_2$ pC. Caproylalkohol am Ende der fractionirten Destillation erhielt, mufste die Flüssigkeit, mit welcher er die Operation ausführte, beträchtlich viel mehr Caproylalkohol enthalten, als dem Verhältnifs entspricht, bei welchem sich Amyl- und Caproylalkohol nicht mehr durch Destillation von einander scheiden lassen; die Betrachtungen, welche sich auf die Spannkraft der Dämpfe im Allgemeinen, die fast gleiche Dampfdichte dieser Alkohole und ihre Siedepunkte (deren Unterschied fast nur halb so grofs ist, als für den gewöhnlichen Alkohol und den Schwefelkohlenstoff) gründen, dürften einen Gehalt an mindestens 10 oder 15 pC. der weniger flüchtigen Flüssigkeiten anzeigen. Ohne auf dieser Zahl zu beharren, die ich nur gebe um der Vorstellung eine Stütze zu leihen, will ich nur durch die Mittheilung der in dem Vorstehenden beschriebenen Versuche die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Erscheinungen gelenkt haben, welche bei jeder Scheidung durch fractionirte Destillation stattfinden.

Ueber die Destillation von Gemischen; ein Beitrag zur Theorie der fractionirten Destillation;

von *J. A. Wanklyn* *).

Bezüglich des Verhaltens von Gemischen beim Sieden giebt es noch mehrere dunkele Punkte. Die Spannkraft der Dämpfe bei der Temperatur, bei welcher das Gemische siedet, und das Verhältnifs, nach welchem die Bestandtheile in der Mischung zugegen sind, sind nicht die einzigen Factoren von welchen es abhängt, in welchem Verhältnifs die Bestandtheile übergehen. Es sind z. B. auch noch die Adhäsion der Flüssigkeiten zu einander und die Dampfdichten derselben in Betracht zu ziehen. Ich will hier auf den Einflufs des letzteren Umstands aufmerksam machen, welcher von den Meisten, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, übersehen worden zu sein scheint.

Wenn wir vorerst den Einflufs der Adhäsion aufser Betracht lassen und den Einflufs des Mengenverhältnisses der Bestandtheile in dem Gemische dadurch vereinfachen, dafs wir von den zwei bei verschiedenen Temperaturen siedenden Flüssigkeiten gleiche Gewichte nehmen, so können wir die relativen Mengen, in welchen diese Bestandtheile eines Gemisches überdestilliren, als durch die Spannkräfte derselben und ihre Dampfdichten bestimmt betrachten. Zunächst wird die übergehende Menge für jeden Bestandtheil gefunden

*) Proceedings of the London Royal Society XII, 534 (17. April 1863).

werden durch Multiplication der Spannkraft seines Dampfes bei dem Siedepunkt des Gemisches mit der Dampfdichte. Es ergiebt sich auf diese Weise, dafs die Flüssigkeit mit der gröfseren Spannkraft des Dampfes keineswegs nothwendig am Raschesten überdestilliren mufs, denn was der anderen Flüssigkeit an Spannkraft des Dampfes abgeht, kann durch die gröfsere Dichtigkeit ihres Dampfes ersetzt werden. Bei der Destillation von Gemischen einer flüchtigeren und einer weniger flüchtigen Flüssigkeit kann in der That der Fall eintreten, dafs die weniger flüchtige Flüssigkeit rascher übergeht als die flüchtigere. Ich will zur Erläuterung dieses Punktes hier einen Versuch anführen :

		Dampfdichte
Methylalkohol	siedet bei 66° C.	1,107
Jodäthyl	„ „ 72 „	5,397.

Als ich von einem Gemische aus 18 Grm. Methylalkohol und 17 Grm. Jodäthyl etwas mehr als ein Dritttheil abdestillirte, bestand das Destillat aus

6,0 Grm. Methylalkohol
8,7 „ Jodäthyl
14,7,

und es war also in diesem Falle der weniger flüchtige Bestandtheil, das Jodäthyl, rascher übergegangen, in Folge davon, dafs seine Dampfdichte eine viel gröfsere als die des Methylalkohols ist.

Es ist klar, dafs, wenn die Dampf-Spannkräfte und die Dampfdichten sich umgekehrt proportional sind, das Gemische ohne Abänderung seiner Zusammensetzung übergehen mufs. Der Einflufs der Dampfdichte trägt erheblich viel dazu bei, erklären zu lassen, wefshalb die Scheidung homologer Substanzen durch fractionirte Destillation so schwierig ist. Der höheren Formel entspricht ein höherer Siedepunkt, aber auch

eine gröfsere Dampfdichte und defshalb eine gröfsere Menge Dampf. Es erklärt sich auch, dafs Oele u. a. so leicht mit Wasserdampf überdestilliren; denn für Wasser ist die Dampfdichte sehr klein, für flüchtige Oele im Allgemeinen grofs.

Neue Wahrnehmungen über den Erythrit;

von *V. de Luynes* *).

1) Der Erythrit zeigt in hohem Grade die Erscheinung, nach dem Schmelzen noch unterhalb seines Schmelzpunktes flüssig zu bleiben.

2) Mit Kalihydrat auf 240° erhitzt, wird er unter beträchtlicher Entwickelung von Wasserstoff zu Oxalsäure.

3) In concentrirter wässeriger Lösung mit Platinschwarz in Berührung gebracht absorbirt er den Sauerstoff mit solcher Energie, dafs die Masse glühend wird. Bei Anwendung einer verdünnteren Lösung ist die Einwirkung weniger heftig und es bildet sich eine ähnliche Säure, wie die von Gorup-Besanez durch Oxydation des Mannits erhaltene; ich beabsichtige, auf diese Säure zurückzukommen.

4) Ich habe in einer früheren Mittheilung gezeigt, dafs der Erythrit durch concentrirte Jodwasserstoffsäure zu einer Flüssigkeit umgewandelt wird, welche die Zusammen-

*) Compt. rend. LVI, 803.

setzung des Jodbutyls hat, und ich kündigte damals an, dafs ich vergleichende Untersuchungen über die von dieser Jodverbindung sich ableitenden und die direct aus dem durch Gährung gebildeten Butylalkohol erhaltenen Verbindungen beabsichtigte. Solche Untersuchungen waren durch die neueren Arbeiten von Wurtz über die mit dem Amylalkohol isomere Verbindung nothwendig geworden. Ich bin zu folgenden Resultaten gekommen.

Die von mir erhaltene Jodverbindung wirkt so energisch auf essigsaures Silber ein, dafs man kaum Zeit hat, die das Gemische enthaltenden Röhren zuzuschmelzen. Es bildet sich Jodsilber, und eine sehr beträchtliche Wärmeentwickelung hat statt. Wann die Einwirkung vollendet ist, so enthalten die Röhren zwei verschiedene Flüssigkeiten: eine gegen 5° siedende, welche hauptsächlich aus Butylen zu bestehen scheint, und eine bei 111 bis 113° siedende, welche angenehm riecht, specifisch leichter als Wasser ist und die Zusammensetzung des essigsauren Butyls hat.

Die letztere Flüssigkeit giebt bei der Zersetzung durch Kali eine andere, bei 107 bis 109° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung mit der des Butylalkohols übereinstimmt. Es ist aber diese Flüssigkeit nicht mit dem durch Gährung entstehenden, sondern mit dem von dem Butylen sich ableitenden Amylalkohol identisch; denn zwischen ihr und dem durch Gährung entstehenden Alkohol finden dieselben Verschiedenheiten statt, welche Wurtz in seiner kürzlich veröffentlichten Untersuchung als zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol bestehend nachgewiesen hat. In der That wirkt Brom auf sie bei gewöhnlicher Temperatur energisch ein; aufserdem absorbirt sie Jodwasserstoffgas bei 0° in beträchtlicher Menge, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann eine Flüssigkeit ab, welche ganz die Eigenschaften der ursprünglichen Jodverbindung zeigt;

der durch Gährung entstandene Butylalkohol zeigte aber bei gleicher Behandlung Nichts Aehnliches.

5) Ich will zum Schlusse noch Einiges über die Darstellung des Erythrits und des Orcins angeben.

Man erhält den Erythrit stets bei der Zersetzung der Erythrinsäure durch Alkalien. Zugleich bilden sich Orcin und Kohlensäure, welche letztere sich mit der angewendeten Base vereinigt. Die Einwirkung geht nur beim Erwärmen vor sich, und es bildet sich dabei in ziemlich beträchtlicher Menge eine harzartige Substanz, welche von einer theilweisen Oxydation des Orcins bei Einwirkung der Luft in Gegenwart der Base herrührt. Man vermeidet die Bildung dieser harzartigen Körper in der Art, dafs man die Einwirkung bei Abschlufs der Luft vor sich gehen läfst. Man bringt die vollständig ausgewaschene Erythrinsäure, die man nur hat abtropfen lassen, in ein geschlossenes Siedegefäfs aus Blech und erhitzt mit einer etwas kleineren Menge gelöschten Kalks, als für die vollständige Zersetzung nothwendig wäre, etwa 2 Stunden lang auf 150°. Die Zersetzung ist dann vollständig vor sich gegangen, und man braucht nur zur Abscheidung des kohlensauren Kalks die Flüssigkeit zu filtriren und sie, wenn die Erythrinsäure nicht genügend abgetropft hatte, etwas zu concentriren, damit bei dem Erkalten das Orcin sich in schönen Krystallen abscheide. Die Mutterlauge, welche das übrige Orcin und die ganze Menge des Erythrits enthält, wird eingedampft; die Flüssigkeit erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, man scheidet das Orcin und den Erythrit dann mittelst Aether.

Mittheilungen aus dem organischen Laboratorium des k. Gewerbeinstituts zu Berlin.

I. Die Einwirkung von Brom auf die vollständig geschwefelten Kohlensäureäther;

von Dr. *Max Berend.*

Behandelt man den vollständig geschwefelten Kohlensäure-Aethyläther, also die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S_2$ mit Brom, so gesteht die ganze Masse zu einem rothen Krystallbrei, ohne dafs merklich Bromwasserstoff gebildet würde. In überschüssig zugesetztem Brom lösen sich die Krystalle und scheiden sich beim langsamen Verdunsten des Broms in grofsen schönen sechsseitigen Prismen wieder ab. An der Luft zerfallen dieselben leicht unter Ausstofsen von HBr-dämpfen, während der Aether sich regenerirt.

Cahours giebt an (Ann. chim. phys. [3] XIX, 162), dafs die von ihm entdeckte, dem geschwefelten Kohlensäure-Aethyläther entsprechende Methylverbindung ebenfalls mit Brom einen solchen krystallisirten Körper bildet, und hält diesen für ein Bromsubstitutionsproduct. Doch auch bei der Darstellung dieses Körpers konnte ich keine HBr-Bildung wahrnehmen. Derselbe verhält sich in Allem wie die Aethylverbindung, löst sich in überschüssigem Brom und kann daraus in grofsen orangerothen Krystallen erhalten werden. Eben so wie die Aethylverbindung zerfällt er an der Luft, giebt HBr aus und bildet $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CS \\ CH_3 \end{matrix}\right\} S_2$ zurück. Diese und einige andere Erscheinungen liefsen mich vermuthen, dafs hier

nicht Substitutionsproducte vorliegen, sondern eine directe Addition von 2 Br stattfinde. Die Analyse kann hierbei allerdings kaum eine Entscheidung bringen; indessen nähern sich die von mir gefundenen Zahlen doch wenigstens eben so sehr der Formel $C_5H_{10}S_3Br_2$ als der $C_5H_8Br_2S_3$. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

	Berechnet	Gefunden	Berechnet	für
C_5	18,40	18,09	18,52	C_5
H_{10}	3,07	3,35	2,47	H_8
S_3	29,45	29,72	29,63	S_3
Br_2	49,08	49,52	49,38	Br_2
	100,00	100,68	100,00.	

Man sieht, dafs die für C und H gefundenen Werthe der Formel $C_5H_{10}S_3Br_2$ weit näher kommen, als der $C_5H_8Br_2S_3$; hingegen sind die S- und Br-Bestimmungen der zweiten Formel mehr entsprechend, weichen jedoch von den für die erste berechneten Werthen nicht so weit ab, dafs man dieselbe verwerfen müfste.

Die Aethylverbindung sowohl, wie die Methylverbindung geben so glatte Reactionen, bei denen fast immer die Aether einfach sich regeneriren, dafs wohl kein Zweifel darüber herrschen kann, dafs hier das Brom nur eine dem Krystallwasser ähnliche Rolle spielt, so zu sagen Krystallbrom ist. So zersetzt Wasser die Krystalle unter HBr-Bildung; besonders entscheidend für die Natur dieser Körper scheint mir jedoch zu sein, dafs concentrirte Kalilauge ebenfalls nicht weiter eingreift, sondern einfach Br_2 wegnimmt und den Aether zurückbildet, der durch Behandlung mit Brom wieder krystallisirt. Ein Substitutionsproduct würde bei dieser Reaction wohl eine tiefergehende Zersetzung erleiden. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure oxydiren die Körper unter Abscheidung von Brom. In Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin sind dieselben löslich, am Besten in

Schwefelkohlenstoff; die schönsten Krystalle erhält man durch Verdunsten der Lösung in überschüssigem Brom.

Es ist übrigens dieser Fall der Vereinigung von Brom mit einem anderen Körper zu einem Krystallmolecul kein vereinzelter. Ich erinnere nur an die Weltzien'schen Superchloride und Superjodide des Tetramethylammoniums, deren Constitution wohl auch am Besten so erklärt wird, dafs zwei oder vier Atome Chlor oder Jod sich mit dem Tetramethylammoniumjodid zu Krystallen vereinigen, ohne durch chemische Verwandtschaft gebunden zu werden. Bei den vollständig geschwefelten Aethern scheint diese Fähigkeit, mit den Haloïden zusammen zu krystallisiren, eine durchgehende Eigenschaft zu sein, denn auch aus $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ CS \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} S_2$ erhielt ich durch Behandeln mit Jod einen in schönen, grünglänzenden, sechsseitigen Nadeln krystallisirten Körper, der sich ebenfalls ohne Jodwasserstoffentwickelung bildet. Ich hatte jedoch zu wenig Material, um eine Analyse dieses Körpers machen zu können. Wahrscheinlich ist er entsprechend den beiden anderen beschriebenen Körpern $\left.\begin{matrix} (C_5H_{11})_2 \\ CS \end{matrix}\right\} S_2 + J_2$ zusammengesetzt.

II. Ueber das Formamid;

von *Demselben.*

Das Formamid ist kürzlich von Hofmann durch Einwirkung von Ammoniak auf Ameisensäureäther zuerst dargestellt worden. Hofmann giebt jedoch an, dafs er auf

diesem Wege nur sehr geringe Mengen hat erhalten können. Bei dem grofsen Interesse, das gerade die Verbindungen mit nur Einem Atom C darbieten, war ich darauf bedacht, eine Methode zur Darstellung des Formamids zu finden, die es ermöglicht, gröfsere Quantitäten zu untersuchen.

Kündig (diese Annalen CV, 278) hat gezeigt, dafs durch Erhitzen des essigsauren Ammoniums Acetamid in reichlicher Menge erhalten werden kann. Das ameisensaure Ammonium für sich erhitzt giebt aber gleich das Nitril (CNH und $2\,H_2O$), weil das Formamid, das sich wahrscheinlich auch bildet, selbst in höherer Temperatur unbeständig ist. Man mufs also darauf bedacht sein, dem ameisensauren Ammonium bei einer Temperatur Wasser zu entziehen, bei der das Formamid noch beständig ist. Zu diesem Zwecke behandelte ich ameisensaures Ammonium mit Harnstoff und zwar so, dafs ich 2 Theile trockenes ameisensaures Ammonium mit 1 Theil Harnstoff im Oelbade so lange auf etwa 140° erhitzte, bis die nach dem Schmelzen der Masse eingetretene Entwickelung von kohlensaurem Ammonium aufgehört hatte. Es bleibt ein gelbliches Oel zurück, das bei etwa 190° siedet, sich jedoch nicht unzersetzt destilliren läfst. Dieses Oel ist Formamid. Um es rein zu erhalten mufs man es im Vacuum destilliren, wo es bei 150° noch unzersetzt übergeht. Die Analyse des so gereinigten Oels gab folgende Zahlen :

	Berechnet	Gefunden
C	26,67	26,43
H_3	6,67	6,89
O	35,55	35,81
N	31,11	30,87
	100,00	100,00.

Die Reaction geht in folgender Weise vor sich :

$$2\left.\begin{matrix}CHO\\NH_4\end{matrix}\right\}O + N_2\left\{\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. = 2\,N\left\{\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CO\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Eigenschaften dieses mit Harnstoff dargestellten Formamids stimmen mit denen vollständig überein, die Hofmann von dem mittelst Ameisensäureäther dargestellten angiebt. Nur mit reinem Aether ist es nicht mischbar, wohl aber mit alkoholhaltigem, wie auch mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen. Sein Siedepunkt liegt bei etwa 190°, es zersetzt sich aber bei dieser Temperatur gerade aus in NH_3 und CO. Jedoch scheint sich gleichzeitig auch CNH und H_2O beim Erhitzen des Formamids zu bilden. Zu beiden Zersetzungen sind die Elemente vorhanden :

$$\left.\begin{matrix}CHO\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO + NH_3 \text{ oder } = CNH + H_2O.$$

Mit Natrium zersetzt sich das Formamid unter Explosion und Feuererscheinung; beim Erhitzen mit Zinknatrium oder Natriumamalgam entwickelt sich stark der Geruch nach Methylamin und im Rückstande sind Cyanverbindungen. In der Kälte mit Zinknatrium behandelt entwickelt das Formamid nur Ammoniak und ich konnte im Rückstande kein Cyan nachweisen. Wie diese Zersetzungen vor sich gehen, werde ich noch näher untersuchen. Concentrirte Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak aus dem Formamid; mit Alkohol und Salzsäure liefert es, entsprechend den übrigen Amiden, Ameisensäureäther und Salmiak :

$$N\left\{\begin{matrix}CHO\\H_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + HCl = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CHO\end{matrix}\right\}O.$$

Die hier mitgetheilten Versuche sind im organischen Laboratorium des königl. Gewerbeinstituts zu Berlin angestellt und sage ich hiermit dem Dirigenten desselben, Herrn Dr. Baeyer, für seine freundliche Unterstützung mit Rath und That meinen verbindlichsten Dank.

Berlin, im Juli 1863.

Ueber die Einwirkung des Cyans auf Aldehyd;

von *M. Berthelot* und *L. Péan de Saint-Gilles* *).

Bekanntlich hat Liebig **) beobachtet, dafs Cyan in wässeriger Lösung auf Zusatz von Aldehyd glatt zu Oxamid umgewandelt wird; die Umwandlung beruht einfach auf einer Addition von Wasser zu den Elementen des Cyans :

$$\underset{\text{Cyan}}{C_4N_2} + 2\,H_2O_2 = \underset{\text{Oxamid.}}{C_4H_4N_2O_4}$$

Als wir diesen Versuch in einer Absicht, welche hier anzugeben unnöthig ist, und unter etwas anderen Umständen wiederholten, erhielten wir ein anderes Resultat. Wir leiteten Cyangas durch rohes Aldehyd, wie dieses durch directe Verdichtung der flüchtigsten Producte der Einwirkung von Alkohol auf saures chromsaures Kali und Schwefelsäure erhalten war. Es bildete sich bald ein dem Oxamid ganz ähnlicher weifser pulveriger Niederschlag. Aber die Zusammensetzung dieses Niederschlages war von der des Oxamids ganz verschieden; die des ersteren entsprach der Formel $C_{12}H_{10}N_4O_8$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	36,3	35,7
Wasserstoff	5,1	5,0
Stickstoff	26,4	27,7
Sauerstoff	32,2	31,6.

Die Formel $C_{12}H_{10}N_4O_8$ enthält in sich die Elemente des Cyans zusammen mit denen des Aldehyds und des Wassers :

$$2\,C_4N_2 + C_4H_4O_2 + 3\,H_2O_2 = C_{12}H_{10}N_4O_8.$$

Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so entspricht sie wahrscheinlich der einer Verbindung von Aldehyd und Oxamid :

*) Compt. rend. LVI, 1171.

**) Diese Annalen CXIII, 246.

$$C_4H_4O_2 + 2\,C_4H_4N_2O_4 - H_2O_2,$$

welche vergleichbar ist den vom Aldehyd mit den Alkoholen, wie z. B. im Acetal :

$$C_4H_4O_2 + 2\,C_4H_6O_2 - H_2O_2,$$

oder den vom Aldehyd mit Säuren :

$$C_4H_4O_2 + 2\,C_4H_4O_4 - H_2O_2$$

gebildeten Verbindungen.

Ueber Cyancarbamid und Dicyansäure;

von Dr. *Th. Poensgen.*

Von den Derivaten des Harnstoffs sind bis jetzt nur die der einatomigen Säureradicale direct aus demselben dargestellt. Es bot daher Interesse zu versuchen, ob Chloride anderer Säureradicale im Stande seien, nicht nur ein, wie bei den bis jetzt bekannten Verbindungen, sondern zwei Atome Wasserstoff in einem Molecul Carbamid zu ersetzen. Es schien aufserdem die Untersuchung des Verhaltens von Jodcyan gegen Harnstoff besonders interessant durch die Aussicht, aus einem Cyancarbamid vielleicht durch Aufnahme von 1 Mol. $H_2\Theta$ Biuret zu erhalten :

$$N_2\begin{cases}\Theta\Theta\\ \Theta N.H\\ H_2\end{cases} + H_2\Theta = N_3\begin{cases}\Theta\Theta.H\\ \Theta\Theta.H.\\ H_3\end{cases}$$

Läfst man auf Carbamid *überschüssiges* Jodcyan im zugeschmolzenen Rohr bei 130 bis 140° mehrere Stunden einwirken, so wird doch nur 1 Atom Wasserstoff im Harnstoff durch Cyan ersetzt und es entsteht dieselbe Verbindung, welche man auch durch Anwendung von überschüssigem Carbamid erhält :

$$N_2\begin{cases}CO\\H_2\\H_2\end{cases} + JCy = N_2\begin{cases}CO\\CN.H\\H_2\end{cases} + JH.$$

Zur Darstellung dieses Körpers, des Cyancarbamids, läfst man auf Harnstoff ungefähr zwei Tage lang Jodcyan bei 140 bis 150° einwirken, bis die Masse zu einem festen Brei geworden ist; es wird dann in ersterem ein Aequivalent Wasserstoff durch Cyan ersetzt; es bildet sich Cyanharnstoff.

Am Bequemsten wendet man das Jodcyan in ätherischer Lösung an.

Ist die dem Harnstoff entsprechende Menge Jod abgewogen, so trägt man diese in so viel zerstofsenes Cyankalium mit etwas Wasser ein, dafs die Farbe vom Jod gerade verschwindet, da bei gröfserem Ueberschufs von Cyankalium nach kurzem Stehen leicht unter starker Erwärmung eine Zersetzung *) vom Jodcyan eintritt. Die weifse Masse schüttelt man mit Aether und hebert die untere wässerige Lösung von Jodkalium ab; diese zieht man dann nochmals mit Aether aus.

Den Harnstoff übergiefst man nun in einem runden Kolben mit dem so erhaltenen Auszug von Jodcyan, destillirt den Aether ab und erwärmt dann im Wallrathbade.

Es wurden auf 30 Grm. Harnstoff 70 Grm. Jodcyan, resp. 125 Grm. Jod angewandt; bei gröfseren Mengen ist die an und für sich unverhältnifsmäfsig kleine Ausbeute an Cyanharnstoff in Folge der Zersetzung von Harnstoff und der Verflüchtigung von Jodcyan noch geringer; letztere kann man zwar dadurch, dafs man den Kolben häufiger bewegt und das sublimirte Jodcyan von den Wänden mit der geschmolzenen Masse selbst herunterspült, einigermafsen vermeiden.

---

*) Wohl durch eine Verunreinigung im käuflichen Cyankalium.

Nach vollendeter Einwirkung bringt man den Inhalt des Kolbens mit warmem Wasser in ein grofses Becherglas, decantirt und entfernt den Rest von Jod durch eine Lösung von schwefliger Säure oder von unterschwefligsaurem Natron.

Die Menge des so erhaltenen Cyancarbamids steht in gar keinem Verhältnifs zum Gewichte des angewandten Harnstoffs; aus etwa 30 Grm. von letzterem wurden nur 5 bis 6 Grm. Cyanharnstoff erhalten. Jedenfalls bilden sich durch Zersetzung des beim Processe gebildeten jodwasserstoffsauren Harnstoffs in Jodammonium und die Elemente der Cyansäure :

$$N_2\begin{cases}CO\\H_2\\H_2\end{cases} + JH = NH_4J + CNHO,$$

die ich jedoch bis jetzt noch nicht nachgewiesen habe, Nebenproducte, wodurch der grofse Verlust erklärlich ist. Demnächst werde ich diese Umstände genauer zu ermitteln suchen. Eine erhebliche Gasentwickelung im Kolben fand nicht statt und in der abgegossenen, durch ausgeschiedenes Jod dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit wurde ein grofser Gehalt an Jodammonium nachgewiesen.

Der Cyanharnstoff wird bei der oben beschriebenen Darstellungsweise rein erhalten; er stellt ein sehr voluminöses, hellgelbes, in Wasser fast unlösliches amorphes Pulver dar, dessen Untersuchung folgende Resultate ergab :

Aus 0,2706 Grm. Substanz wurden bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,2804 Grm. Kohlensäure und 0,0917 Grm. Wasser erhalten. — Zur Stickstoffbestimmung dem Volum nach wurden 0,2049 Grm. abgewogen.

Gefundenes Volum	Temp.	Druck
426,1 MM. = 90,033 CC. N	22°,6 C.	721,6 MM.
oder 78,93 CC. N	0°	760 MM.

Berechnet nach der Formel $C_2H_3ON_3$			Gefunden
C_2	24	28,23	28,2
H_3	3	3,53	3,7
N_3	42	49,41	48,4*)
O	16	18,83	—
	85	100,00.	

Biuret konnte bis jetzt aus dem Cyanharnstoff noch nicht erhalten werden. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, wird er nämlich nicht verändert; in concentrirten Säuren und Alkalien ist er leicht löslich, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus; bei den Säuren sogar nach vorhergehendem Kochen. In Alkalien und kohlensauren Alkalien zersetzt er sich beim längeren Erwärmen unter Entwickelung von Ammoniak und Kohlensäure :

$$\text{I.}\quad N_2\begin{cases} CO \\ CN \\ H_2 \end{cases} + H_2O = N_2\begin{cases} CO \\ CO \\ H_2 \end{cases} + NH_3.$$

$$\text{II.}\quad N_2\begin{cases} CO \\ CN \\ H_2 \end{cases} + 3\,H_2O = 2\,CO_2 + 3\,NH_3.$$

Durch Essigsäure wird er aus der Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte unverändert wieder ausgeschieden.

Die erste Portion wurde zur Entfernung vom Jod kurze Zeit nur ganz schwach mit einer Lösung von kohlensaurem Natron auf dem Wasserbade erwärmt; der Geruch nach Ammoniak wurde deutlich bemerkbar und es zeigte sich nach dem Fällen mit verdünnter Essigsäure schon eine ziemliche Veränderung im Gehalt an Stickstoff.

*) Durch ein Versehen, welches zu spät bemerkt wurde, war beim Ueberfüllen des Gases etwas Kalilauge in das Eudiometer gekommen und deren Tension als solche von Wasserdampf in Rechnung gebracht; es mufste daher die Zahl für den Procentgehalt an N zu gering gefunden werden.

0,2283 Grm. dieser bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Bestimmung nach dem Volum :

494,1 MM. = 120,9 CC. N bei 15°,5 C und 570,9 MM. Druck.
= 85,9 CC. bei 0° und 760 MM.
= 47,3 pC. N (anstatt 49,4 pC.).

0,2012 Grm. derselben Substanz gaben bei derselben Bestimmungsweise :

460,0 MM. = 113,3 CC. N bei 15°,7 C. und 536,7 MM. Druck.
= 75,7 CC. bei 0° und 760 MM.
= 47,3 pC. N.

Bei der Bestimmung mit Platinchlorid gaben 0,1302 Grm. Substanz nach der Verbrennung mit Natronkalk 0,9852 Grm. Platinsalmiak und diese nach dem Glühen 0,4329 Grm. Platin.

0,9852 Grm. Platinsalmiak = 0,0618 Grm. N = 47,5 pC. N.
0,4329 Grm. Platin = 0,06146 Grm. N = 47,2 pC. N.

Erhitzt man den Cyanharnstoff im zugeschmolzenen Rohr mit Barythydrat und etwas Wasser auf 130 bis 140°, so bildet sich (nach den oben angeführten Gleichungen I und II) neben kohlensaurem Baryt und Ammoniak ein Barytsalz von der Formel $C_2N_2HBaO_2$ + aq.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate :

In 0,4716 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz wurden 0,0218 Grm. SiO_2 und 0,3175 Grm. BaO, SO_3 gefunden.

0,2569 Grm. derselben Substanz entsprechen nach Abzug der darin enthaltenen SiO_2 = 0,0114 Grm. einem Gewichte von 0,2455 Grm.; diese lieferten 0,1327 Grm. Kohlensäure und 0,0465 Grm. Wasser.

Aus (0,3129 Grm. — 0,0144 Grm. SiO_2 =) 0,2985 Grm. wurden 0,7250 Grm. $PtCl_2NH_4Cl$ erhalten.

Berechnet nach der Formel $C_2N_2HBaO_2$ + aq.				Gefunden
C_2	24	C	14,77	15,1
N_2	28	N	17,23	15,2
H	1	H	1,23	2,1
Ba	68,5	Ba	42,15	41,5
O_2	32	O	24,62	—
HO	9		100,00.	
	162,5.			

Das Salz war verunreinigt durch die aus der Glasröhre aufgenommene SiO_2 und es war nicht genug davon dargestellt, um eine Reinigung damit vornehmen zu können.

Gegen hohe Temperatur zeigt der Cyanharnstoff eine sehr grofse Beständigkeit; in der Glühhitze sublimirt er; sogar im Verbrennungsrohr geht, wenn man nicht die gröfste Vorsicht anwendet, leicht ein kleiner Theil scheinbar unzersetzt über die glühende Schicht von Kupferoxyd und man erhält dadurch unrichtige Resultate bei der Analyse.

Wie die Amide in wässeriger Lösung im Allgemeinen, so wird auch das Cyancarbamid durch salpetrige Säure so zerlegt, dafs Stickstoff und Wasserstoff austreten und Sauerstoff in die Verbindung eintritt :

$$2\,N_2\left\{\begin{matrix}C\Theta\\ CN\,.\,H\\ H_2\end{matrix}\right. + N_2\Theta_3 = 2\,N_2\left\{\begin{matrix}C\Theta\\ C\Theta\\ H_2\end{matrix}\right. + H_2\Theta + N_4;$$

es entsteht jedoch hierbei nie eine stickstofffreie Verbindung, wie z. B. beim Harnstoff, der mit salpetriger Säure Kohlensäure, Stickstoff und Wasser bildet, sondern es ist, wie ich mich sicher überzeugt habe, nur möglich, ein Atom Stickstoff aus dem Cyanharnstoff herauszunehmen; der erhaltene Körper ist eine kräftige Säure, die in wässeriger Lösung Lackmuspapier röthet und Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Die Säure ist polymer mit der Cyansäure :

$$N_2\left\{\begin{matrix}C\Theta\\ C\Theta\\ H_2\end{matrix}\right. = C_2N_2H_2\Theta_2.$$

Würden 2 Atome Stickstoff und Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt, so müfste Cyankohlensäure entstehen :

$$N_2\left\{\begin{matrix}C\Theta\\ CN\,.\,H\\ H_2\end{matrix}\right. + N_2\Theta_3 = \Theta_2\left\{\begin{matrix}C\Theta\\ CN\,.\,H\end{matrix}\right. + N_4 + H_2\Theta.$$

Bei einer Vertretung von drei Atomen erhielte man Kohlensäureanhydrid oder Dikohlensäureanhydrid :

$$2\,N_2\left\{\begin{matrix}CO\\CN\,.\,H\\H_2\end{matrix}\right. + 3\,N_2O_3 = 2\,C_2O_2,\,O_2 + N_{12} + 3\,H_2O.$$

Es wäre wohl möglich, dafs bei dieser Zersetzung der Amide durch salpetrige Säure nicht NH durch O, sondern NH_2 durch OH vertreten würde. Im Harnstoff sind auf je ein Atom Stickstoff zwei Atome Wasserstoff vorhanden, dagegen im Cyanharnstoff auf drei Atome Stickstoff nur drei Atome Wasserstoff, also bleibt nach Abtrennung von NH_2 auf die übrigen zwei Atome Stickstoff nur noch ein Atom Wasserstoff und es wäre hierdurch der weiteren Zersetzung eine Grenze gesetzt.

Vielleicht ist aber auch der Grund dieser nur theilweisen Zersetzung einfach in der Beständigkeit der zuerst gebildeten Säure zu suchen.

Dicyansäure.

Die Bildung dieser Säure aus dem Cyanharnstoff findet sehr leicht statt. Man suspendirt diesen etwa in dem zehnfachen Volum Wasser und leitet in der Wärme, am Besten in einem auf dem Wasserbade erwärmten Kolben, salpetrige Säure ein; dieses mufs so lange fortgesetzt werden, bis alles gelbe Pulver verschwunden ist und die heftige Gasentwickelung nachgelassen hat; man erkennt sehr leicht den Punkt, wo nur noch die aus der salpetrigen Säure gebildeten Bläschen von Stickoxyd entweichen; die klare grünlich-gelbe Lösung dampft man zur Trockne ein, um alle Salpetersäure zu entfernen, löst den Rückstand in Wasser, bedeckt das Becherglas mit der concentrirten heifsen Flüssigkeit durch eine Glasplatte und läfst auf dem Wasserbade langsam erkalten.

Man erzielt so sehr schöne, seideglänzende, meist hellgelb gefärbte, seltener farblose rhomboëderartige Krystalle

des monoklinoëdrischen Systems, die meistens oft zolllange Aggregate bilden. Aus nicht so sehr concentrirter Lösung scheiden sich nach 1 bis 2 Tagen schöne, einzeln ausgebildete Krystalle ab, die fast wie Rhomboëder aussehen; es sind monoklinoëdrische Prismen, bei denen die geneigten Endflächen gewöhnlich treppenförmige Vertiefungen haben.

Eine Messung, welche Herr Professor Carius die Güte hatte mit diesen Krystallen auszuführen, ergab (siehe Fig. 5 auf Tafel I) :

		im klinodiagonalen,	im orthodiagonalen Hauptschnitte :
$\infty P : \infty P$		$79^0\ 30'$	$100^0\ 3'$
		$79^0\ 33'$	$100^0\ 3'$
		$79^0\ 46'$	$100^0\ 15'$
		$79^0\ 35'$	$100^0\ 20'$
	Mittel	$79^0\ 36'$	$100^0\ 10'$
$0 P : \infty P$		vorn	hinten
		$103^0\ 30'$	$76^0\ 30'$.

Daraus folgt das Verhältniſs der Orthodiagonale α zur Klinodiagonale β und der Winkel γ :

$$\alpha : \beta = 0{,}7720 : 1, \qquad \gamma = 68^0\ 20'\ 2''.$$

Die Analyse der Säure ergab :

0,3460 Grm. der lufttrockenen Krystalle verloren bei 100^0 0,0820 Grm. Krystallwasser.

0,3396 Grm. derselben lufttrockenen Krystalle lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,2673 Grm. Kohlensäure und 0,1420 Grm. Wasser.

0,2098 Grm. derselben gaben bei der Stickstoffbestimmung nach dem Volum :

334,1 MM. im Eudiometer = 92,12 CC. N bei $22^0{,}8$ C. und 370,0 MM. Druck, entsprechend 41,4 CC. N bei 0^0 und 760 MM. Druck.

Aus 0,2780 Grm. der bei 100^0 getrockneten Substanz wurden bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,2821 Grm. Kohlensäure und 0,0603 Grm. Wasser erhalten.

Berechnet nach der Formel

$\left.\begin{matrix}C_2N_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 + 3$ aq.

			Gefunden
C_2	24	21,24	21,47
N_2	28	24,78	24,8
H_2	2	1,77 (im Ganzen 4,42 pC. H)	4,6
O_2	32	28,32	—
$(HO)_3$	27	23,89 (= 2,65 pC. H)	23,7
	113	100,00.	

Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_2N_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$	Gefunden
27,93 pC. C	27,7 pC. C.

Die Dicyansäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, in warmem bedeutend leichter. Die Krystalle sind ziemlich hart; diese verwittern an trockener Luft nach 1 bis 2 Stunden vollständig; man mufs daher solche in einem ganz feuchten Glase aufbewahren. Beim Kochen in Wasser verlieren sie ebenfalls ihr Krystallwasser.

In Sauerstoffsäuren löst sich die Dicyansäure sehr leicht und unverändert auf; aus stark salpetersaurer Lösung krystallisirt sie in langen Säulen. In Wasserstoffsäuren scheint sie eine Veränderung zu erleiden; beim Befeuchten mit Salzsäure nimmt sie eine grünliche Farbe an und aus der mit Wasser verdünnten Lösung krystallisirt beim Eindampfen eine grüne glänzende flitterige Masse, die beim Kochen in der Flüssigkeit weifs wird; eine Untersuchung dieser Verbindung habe ich noch nicht gemacht; wahrscheinlich findet eine Addition von Salzsäure statt und es bildet sich eine der Salzsäure-Cyansäure analoge Verbindung.

Gegen Alkalien verhält sich die Dicyansäure wie ein Amid; sie nimmt 2 Mol. Wasser auf und bildet Kohlensäure und Ammoniak :

$$\left.\begin{matrix}C_2N_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 + 2\,H_2O = 2\,CO_2 + 2\,NH_3.$$

Beim Erhitzen geht sie ungefähr bei derselben Temperatur wie die Cyanursäure in Cyansäure über. Der Versuch wurde in einer im stumpfen Winkel gebogenen, am kürzeren Ende zugeschmolzenen Verbrennungsröhre vorgenommen; als Vorlage diente eine durch eine Kältemischung abgekühlte Probirröhre. Beim Erhitzen der Substanz destillirte eine Flüssigkeit über, welche sofort am heftigen stechenden Geruch als Cyansäure zu erkennen war und die sich nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung rasch in Cyamelid verwandelte. Der im vorderen Theil des Verbrennungsrohres gebildete Anflug von Cyamelid liefs sich beim Erhitzen leicht als Cyansäure forttreiben.

Die Dicyansäure ist eine zweibasische Säure, sie bildet saure und neutrale Salze. Mit den Alkalien und Erden scheint sie, wie die Cyanursäure, keine neutralen Salze zu bilden. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Ammoniaksalz ist krystallinisch, es bildet sich beim Auflösen der Säure in Ammoniakwasser; die Lösung verliert beim Erwärmen Ammoniak.

Dicyansaures Baryum. — Versetzt man die Lösung der Dicyansäure in Ammoniak mit Barytwasser, so bildet sich nach einigen Augenblicken ein in monoklinoëdrischen meist kreuzweise verwachsenen Blättchen krystallisirendes Barytsalz $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2N_2}\\ \mathrm{H.Ba}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$ + aq.; es enthält ein Aequivalent Krystallwasser, welches bei 100° nicht fortgeht.

Die Untersuchung dieses Salzes ergab :

0,5108 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3643 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2142 Grm. Ba.

0,3746 Grm. trockener Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,1976 Grm. Kohlensäure und 0,050 Grm. Wasser.

Aus 0,3922 Grm. derselben getrockneten Substanz wurden bei der Stickstoffbestimmung dem Volum nach erhalten :

388,4 MM. im Rohr = 107,5 CC. N bei 24°,6 C. und 416,2 MM. Druck
= 53 CC. bei 0° und 760 MM. Druck.

Berechnet nach der Formel $C_2N_2HBaO_2$, aq.		Gefunden
C	14,77	14,4
N	17,23	17,29
H	1,23	1,48
Ba	42,15	41,9
O	24,62	—
	100,00.	

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs dieses Salz identisch ist mit demjenigen, welches durch Erhitzen von Cyanharnstoff mit Barythydrat im zugeschmolzenen Rohr erhalten wurde. Es zeigt unter dem Mikroscop dieselbe Krystallform, ist leicht löslich in Säuren, sogar in verdünnter Essigsäure, dagegen schwerlöslich in Wasser.

Dicyansaures Silber. — Mit Silber bildet die Dicyansäure ein saures und ein neutrales Salz. Ich habe beide bis jetzt noch nicht ganz rein erhalten können. Das *saure Silbersalz* wurde durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zur neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösung der Säure als ein weifses amorphes Pulver erhalten; dieses ist in kaltem Wasser unlöslich, in warmem Wasser löst es sich ganz unbedeutend, dagegen sehr leicht in Salpetersäure oder in Ammoniak.

Analyse :

0,3239 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1666 Grm. Kohlensäure und 0,0356 Grm. Wasser.

0,4823 Grm. derselben Substanz gaben 0,3061 Grm. Chlorsilber und 0,0076 Grm. Silber, zusammen = 0,2328 Grm. Silber.

Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_2N_2\\H, Ag\end{matrix}\right\} O_2$		Gefunden *)
C	12,43	14,0
H	0,52	1,2
Ag	55,99	48,2.

*) Es ist anzunehmen, dafs bei der Fällung ein Theil der in Wasser

Um das *neutrale Silbersalz* darzustellen, wurde die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak entstand ein weifser amorpher Niederschlag, der so unlöslich in kaltem Wasser ist, dafs nach dem Auswaschen des salpetersauren Silberoxydes im Filtrat mit Salzsäure keine Trübung entsteht. In Salpetersäure oder Ammoniak ist dieses neutrale Silbersalz eben so löslich wie das saure Salz.

Die Analyse ergab :

Aus 0,3768 Grm. bei 100^0 getrockneter Substanz wurden 0,0991 Grm. Kohlensäure erhalten.

0,7286 Grm. derselben Substanz gaben 0,6636 Chlorsilber und 0,0130 Grm. Silber, im Ganzen = 0,5142 Grm. Silber.

0,4314 Grm. gaben 0,1118 Grm. Kohlensäure.

Bei der Stickstoffbestimmung nach dem Volum gaben 0,4944 Grm.

87,05 CC. bei 23^0,6 C. und 382,8 MM. Druck
= 38,08 CC. bei 0^0 und 760 MM. Druck.

Bei derselben Bestimmung gaben 0,4598 Grm. Substanz :

85,6 CC. bei 24^0,3 C. und 377,2 MM. Durck
= 36,7 CC. bei 0^0 und 760 MM. Druck.

Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2N_2}\\ \mathrm{Ag_2}\end{matrix}\right\rbrace\Theta_2$:			Gefunden I.	Gefunden II.
C_2	24	8,00	7,1	—
N_2	28	9,33	9,7	10,0
Ag_2	216	72,00	70,5	—
Θ_2	32	10,00	—	—
	300	100,67.		

---

sehr schwer löslichen Säure mit niedergerissen wurde und etwa ein Niederschlag entstand von der Zusammensetzung :

$$3\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2N_2}\\ \mathrm{H.Ag}\end{matrix}\right\rbrace\Theta_2\right) + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2N_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\rbrace\Theta_2.$$

	Berechnet	Gefunden
C	14,43	14,0
H	0,75	1,2
Ag	48,72	48,2.

Dicyansaures Aethyl. — Aus dem neutralen Silbersalz wurde mit Jodäthyl bei etwa 100° ein dickflüssiger Aether von eigenthümlichem Geruch erhalten; er wird durch Wasser nicht zersetzt. Der saure Aether wird aus dem sauren Silbersalz entstehen. Ich habe noch keinen von beiden analysirt.

Mit den ausführlicheren und ferneren Untersuchungen über Cyanharnstoff und Dicyansäure bin ich noch beschäftigt.

Zum Schlusse bemerke ich, dafs diese Arbeit im Privatlaboratorium des Herrn Professor Carius gemacht wurde, und spreche diesem hiermit meinen herzlichsten Dank für seine freundliche Unterstützung aus.

Heidelberg, im September 1863.

Ueber die Synthese dreibasischer Säuren;

von *Maxwell Simpson* *).

Ich habe bereits gezeigt **), dafs die Cyanverbindungen zweiatomiger Radicale (wenigstens derjenigen, welche Glycole bilden) bei der Behandlung mit Kali zweibasische Säuren bilden, welche 4 Aeq. Kohlenstoff mehr enthalten, als die zu ihrer Darstellung dienenden Radicale. Der Analogie nach wäre zu erwarten, dafs die Cyanverbindungen der dreiatomigen Radicale bei derselben Behandlung dreibasische Säuren geben, welche 6 Aeq. Kohlenstoff mehr als die zu ihrer Darstellung dienenden Radicale enthalten. Wie wir aus dem Cyanäthylen (um ein specielles Beispiel anzuführen) eine

*) Proceedings of the London Royal Society XII, 236.

**) Diese Annalen CXXI, 153.

zweibasische Säure $C_8H_6O_8$ (Bernsteinsäure) erhalten, so sollte der Analogie nach das Dreifach-Cyanallyl ($C_6H_5Cy_3$) eine dreibasische Säure $C_{12}H_8O_{12}$ geben :

$$C_4H_4Cy_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) + 4\,HO = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4''\\K_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,NH_3$$

$$C_6H_5Cy_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2\right) + 6\,HO = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6'''\\K_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3\,NH_3.$$

Folgende Versuche wurden zur Entscheidung dieser Frage angestellt.

Ein Aeq. Dreifach-Bromallyl ($C_6H_5Br_3$) und drei Aeq. reines Cyankalium wurden in der Art zur gegenseitigen Einwirkung gebracht, dafs sie unter Zusatz einer beträchtlichen Menge Alkohol in wohlverkorkten Sodawasser-Flaschen der Temperatur eines Wasserbades ausgesetzt wurden. Nach sechzehnstündigem Erhitzen fand ich fast die ganze Menge des Cyankaliums zu Bromkalium umgewandelt. Ich trennte dann den Alkohol, welcher nach meiner Annahme unreines Dreifach-Cyanallyl in Lösung enthielt, und brachte ihn zusammen mit festem Aetzkali in einen grofsen Kolben, auf welchen eine aufrechtstehende Liebig'sche Kühlröhre gesetzt wurde. Bei dem Erhitzen des Kolbens im Wasserbade wurde eine grofse Menge Ammoniakgas entwickelt. Sobald die Entwickelung dieses Gases aufgehört hatte, wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand vorsichtig mit überschüssiger Salpetersäure behandelt. Diese scheidet eine organische Säure aus der Verbindung mit dem Kali ab und zerstört zugleich theilweise eine schwarze theerige Substanz, welche in grofser Menge anwesend ist. Das Ganze wurde bei niedriger Temperatur zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher die freie organische Säure aber nicht das gleichzeitig vorhandene salpetersaure Kali auflöst. Der beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand wurde dann mit Ammoniak neutralisirt und mit

salpetersaurem Silber gefällt. Endlich wurde die Säure aus dem Silbersalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden und zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die recht gut mit der Formel $C_{12}H_8O_{12}$ stimmen; ich erhielt 41,24 pC. C und 4,82 H, während sich 40,91 pC. C und 4,54 H berechnen. Ich habe auch das Silbersalz dieser Säure analysirt und seine Zusammensetzung der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\Ag_3\end{matrix}\right\}O_{12}$ entsprechend gefunden.

Diese Säure bildet fast farblose Krystalle, welche leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Sie schmecken angenehm sauer. Die freie Säure giebt mit essigsaurem Blei einen reichlichen Niederschlag, welcher in starker Essigsäure löslich ist. Eine neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid einen röthlich-braunen Niederschlag, welchem die Säure theilweise mittelst wässerigen Ammoniaks entzogen werden kann. Weder Chlorbaryum noch Chlorcalcium fällen die neutralisirte Lösung der Säure, aber auf Zusatz von Alkohol zu der Mischung dieser Lösungen entsteht ein reichlicher Niederschlag. Diese Reactionen gleichen denen der Bernsteinsäure. Doch läfst sich die neue Säure von der Bernsteinsäure leicht durch ihr Verhalten in der Hitze unterscheiden; die erstere schmilzt bei etwa 158° C. und erleidet bei höherer Temperatur Zersetzung.

Um mich davon zu überzeugen, dafs die bei dem beschriebenen Verfahren angewendete Salpetersäure keinen Antheil an der Bildung der neuen Säure hat und in dieser Beziehung die Richtigkeit der oben für den Vorgang gegebenen Gleichung nicht zweifelhaft ist, versuchte ich die neue Säure ohne Anwendung von Salpetersäure darzustellen. Diefs gelang mir auch, und die so erhaltene Säure erwies sich nach den Eigenschaften und der Zusammensetzung als identisch mit der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten.

Dafs die neue Säure dreibasisch ist, läfst sich wohl nicht bezweifeln, wenn man ihre Bildungsweise und die Zusammensetzung ihres Silbersalzes in Betracht zieht. Doch will ich versuchen, durch die Untersuchung noch anderer Salze hierfür noch weitere Beweise beizubringen.

Leider ist es mir nicht gelungen, das Dreifach-Cyanallyl in einem für die Analyse hinlänglich reinen Zustand darzustellen. Bei dem Verdunsten des Alkohols, in welchem das Dreifach-Bromallyl und das Cyankalium auf einander einwirkten, wird eine schwarze, dem Theer in Farbe und Consistenz ganz ähnliche Masse erhalten. Diese reinigte ich theilweise durch Lösen in Aether. Bei dem Verdunsten des Aethers blieb eine braune, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Letztere gab bei mäfsigem Erwärmen mit Natrium Cyannatrium; mit Kali behandelt gab sie eine organische Säure und Ammoniakgas; mit Salzsäure gab sie auch eine organische Säure, ohne Zweifel dieselbe, und Chlorammonium. Diese drei Reactionen, zusammen mit der Zusammensetzung der bei der zweiten entstehenden Säure, gaben fast vollständigen Beweis für die Bildung von Dreifach-Cyanallyl bei der Einwirkung von Dreifach-Bromallyl auf Cyankalium.

Die zwischen zweiatomigen und dreiatomigen Säuren bestehende Beziehung tritt deutlich hervor, wenn wir die Formeln derselben auf den Kohlensäure-Typus bezogen schreiben :

$2\,HO,\ C_4H_4{}''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2$	$3\,HO,\ C_6H_5{}'''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_3$
Bernsteinsäure (zweibasisch)	Neue Säure (dreibasisch).

Ich beabsichtige, meine Untersuchungen über die Cyanverbindungen der zweiatomigen und der dreiatomigen Radicale fortzusetzen.

Ueber die Einwirkung des mittelst Ammoniak und Zink entwickelten Wasserstoffs auf Aldehyd und Aceton, und die Bildung der entsprechenden Alkohole;

von *Lorin* *).

Bekanntlich haben Wurtz und Friedel verschiedene Aldehyde und namentlich das gewöhnliche Aldehyd und das Aceton mittelst Wasserstoff im Entstehungszustand zu Alkoholen umgewandelt. Es gelang diefs nicht mittelst der gewöhnlichen Art der Entwickelung dieses Gases, mittelst deren man doch das Nitrobenzol zu Anilin umwandeln kann; aber die Umwandlung liefs sich mittelst Natriumamalgam bewirken. Ich versuchte, dasselbe mittelst einer anderen Entwickelungsart von Wasserstoff zu erreichen, derjenigen nämlich, welche auf der Zersetzung des Wassers bei wenig erhöhter Temperatur durch die Einwirkung von Zink und Ammoniak beruht. Bekanntlich hat sich Berthelot dieses Verfahrens bedient, um das Acetylen zu Aethylen umzuwandeln und in dieser Weise den Kreis der Metamorphosen, die sich auf die vollständige Synthese des gewöhnlichen Alkohols beziehen, zu vervollständigen.

Bei einem ersten Versuche wurde das in Form von trockenem Aldehyd-Ammoniak angewendete Aldehyd mit reinem wässerigem Ammoniak und Zink in kleinen Stücken zusammengebracht. Die Wasserstoffentwickelung ging unter geringem Druck und bei etwa 30 bis 40° vor sich. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt und etwa die Hälfte von ihr abdestillirt; das Uebergegangene wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, und etwa ein Viertel der Flüssigkeit wiederum im Wasserbade abdestillirt. Aus diesem Destillat

*) Compt. rend. LVI, 845.

liefs sich mittelst kohlensauren Kali's eine Schichte einer entzündlichen Flüssigkeit abscheiden, welche durch Schwefelsäure unter Bildung von ölerzeugendem Gas zersetzt wurde, mit essigsaurem Natron und Schwefelsäure Essigäther gab und mit Einem Wort alle Eigenschaften des gewöhnlichen Alkohols besafs.

Ich habe denselben Versuch mit Aceton angestellt, das sorgfältig gereinigt war und im freien Zustande angewendet wurde. Durch passende Behandlung wurde die Bildung von Propylalkohol mit Bestimmtheit dargethan.

Die Quantitäten Aethyl- und Propylalkohol, welche in diesen beiden Versuchen erhalten wurden, betrugen nur etwa $^1/_{15}$ von den Mengen, welche das Aldehyd und das Aceton bei vollständiger Umwandlung geben müfsten. Es beruht diefs darauf, dafs der Wasserstoff im Entstehungszustand und das Ammoniak hier entweder direct auf das Aldehyd und das Aceton oder auch auf die resultirenden Alkohole in der Art einwirken konnten, dafs secundäre Producte und namentlich zusammengesetzte Ammoniake entstanden.

Namentlich für das Aldehyd wurde die Bildung solcher Ammoniake mit Bestimmtheit dargethan. Der Rückstand wurde mit Kali bis zur Sättigung behandelt vorsichtig destillirt und das Uebergehende in reiner Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Bei dem Verdampfen dieser Flüssigkeit blieb ein zerfliefslicher krystallisirbarer Körper, der grofsentheils in wasserfreiem Alkohol löslich war und bei der Einwirkung von Kalk einen alkalischen entzündlichen Dampf gab.

Bei der Einwirkung des durch Zink bei Anwesenheit von Ammoniak entwickelten Wasserstoffs verwandeln sich also das Aldehyd und das Aceton zu den entsprechenden Alkoholen, und aufserdem bilden sich, bei dem Aldehyd, zusammengesetzte Ammoniake.

Ich habe auch gefunden, dafs dasselbe Reductionsverfahren das Nitrobenzol zu Anilin umwandelt, wie man diefs auch vermuthen konnte.

Diese Untersuchung ist im Laboratorium des *Collége de France* zu Paris ausgeführt worden.

Register

über

Band CXXV, CXXVI, CXXVII und CXXVIII
(der neuen Reihe Band XLIX, L, LI u. LII)
und des II. Supplementbandes 2. u. 3. Heft

oder

Jahrgang 1863 der Annalen.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

L.

M.

N.

O.

P.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Autorenregister.

C.

Ausgegeben am 28. December 1863.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

